

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

IRINEU HATTENHAUER

PRODUÇÃO DE MEMÓRIAS ORGÂNICAS DO TIPO “WORM” COM  
NANOCOMPÓSITOS DE EPÓXI E NANOESFERAS DE CARBONO: PROPOSTA DA  
TÉCNICA “ALL WITH ONE” (AW1)

CURITIBA

2016

IRINEU HATTENHAUER

PRODUÇÃO DE MEMÓRIAS ORGÂNICAS DO TIPO “WORM” COM  
NANOCOMPÓSITOS DE EPÓXI E NANOESFERAS DE CARBONO: PROPOSTA DA  
TÉCNICA “ALL WITH ONE” (AW1)

Tese apresentada ao Curso de Pós Graduação em Física  
do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do  
Paraná, como requisito para obtenção do grau de Doutor  
em Física.

Orientador: Prof. Dr. Celso de Araujo Duarte

CURITIBA  
2016

---

H366p

Hattenhauer, Irineu

Produção de memórias orgânicas do tipo "worm" com nanocompósitos de epóxi e nanoesferas de carbono : proposta da técnica "all with one" (AWI)/ Irineu Hattenhauer. – Curitiba, 2016.

108 f. : il. color. ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Física, 2016.

Orientador: Celso de Araujo Duarte .

Bibliografia: p. 92-99.

1. Materiais nanoestruturados. 2. Carbono. 3. Sistemas de memória de computadores. I. Universidade Federal do Paraná. II. Duarte, Celso de Araujo. III. Título.

CDD: 004.53

---



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418  
E-mail: [posgrad@fisica.ufpr.br](mailto:posgrad@fisica.ufpr.br)




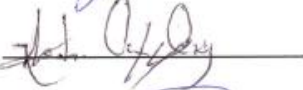

### ATA DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

*"Produção de Memórias Orgânicas do tipo "Worm" com Nanocompósitos de Epóxi e Nanoesferas de Carbono: proposta da Técnica "All with one" (AW1)".*

ALUNO

IRINEU HATTENHAUER

Em sessão pública iniciada às quatorze horas do dia 26 de fevereiro de 2016, após um seminário sob o título acima e posterior arguição, esta banca examinadora decidiu APROVAR o candidato com o conceito global A.

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. Dr. Celso de Araujo Duarte (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Ismael Leandro Graff (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Guilherme Jean Pereira de Abreu (UFPR)		<u>A</u>
Dr. Isidro Cruz-Cruz (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Sérgio Henrique Pezzin (UDESC)		<u>A</u>



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418  
E-mail: [posgrad@fisica.ufpr.br](mailto:posgrad@fisica.ufpr.br)

### PARECER

Os abaixo-assinados, membros da banca examinadora de Defesa de Tese de Doutorado do aluno **IRINEU HATTENHAUER**, consideram aprovada a redação final da tese, cujo título é: *"Produção de Memórias Orgânicas do tipo "Worm" com Nanocompósitos de Epóxi e Nanoesferas de Carbono: proposta da Técnica "All with one" (AW1)"*.

Curitiba, 26 de fevereiro de 2016.

Banca Examinadora

Assinatura

Prof. Dr. Celso de Araujo Duarte (UFPR)

Prof. Dr. Ismael Leandro Graff (UFPR)

Prof. Dr. Guilherme Jean Pereira de Abreu (UFPR)

Dr. Isidro Cruz-Cruz (UFPR)

Prof. Dr. Sérgio Henrique Pezzin (UDESC)

## **AGRADECIMENTOS**

Este trabalho resume os esforços dedicados durante quatro anos de minha vida visando buscar meu desenvolvimento pessoal e profissional tendo como reconhecimento a obtenção do Título de Doutor em Física. Isto só foi possível devido à disponibilidade dos espaços físicos fornecidos pela Universidade Federal do Paraná, dos órgãos de fomento e principalmente da presença de pessoas que considero que foram fundamentais para o meu sucesso. Diante disso, gostaria de deixar registrado meu reconhecimento a todos que me ajudaram estar onde estou hoje. É com grande satisfação com que venho agradecer:

Ao professor Celso de Araujo Duarte pela orientação, e ensinamentos ministrados;

Aos professores da Pós Graduação em Física, pelos ensinamentos;

Aos membros das bancas de qualificação que ajudaram direcionar o estudo;

Aos professores membros das bancas doutorado por avaliar esse trabalho;

Aos funcionários do Departamento de Física da UFPR;

Aos amigos que contribuíram para meu desenvolvimento pessoal e profissional;

A minha companheira Andreia Stolle pelo incentivo e apoio;

À Universidade Federal do Paraná;

À Universidade do Estado de Santa Catarina;

Ao Centro de Microscopia Eletrônica – UFPR;

À CAPES pelo fomento através de bolsa de doutorado.

## RESUMO

Neste trabalho estudam-se as características elétricas e estruturais de nanocompósitos de resina epóxi e nanoestruturas de carbono, com vistas à sua aplicação no desenvolvimento de dispositivos de memória orgânicos permanentes do tipo WORM (*Write Once Read Many times*).

Em face da vasta possibilidade de materiais existentes, optou-se pelo emprego de resina epóxi como fase matriz dos nanocompósitos principalmente devido a suas atraentes propriedades, como flexibilidade mecânica, termorigidez, resistência a solventes e à umidade, além de apresentar características isolantes ideais para o encapsulamento de dispositivos. Ao que consta, inexiste na literatura uma referência ao emprego dessa resina na fabricação da parte ativa de dispositivos de memória orgânicos.

Acompanhando também o grande potencial tecnológico de algumas estruturas de carbono como o grafeno, os nanotubos de carbono e as nanoesferas de carbono, optou-se por testar o desempenho dessas estruturas como fase de reforço nos nanocompósitos. Logrou-se êxito na fabricação de dispositivos de memória fabricados com nanocompósito de resina epóxi e nanoesferas de carbono em arquitetura vertical do tipo sanduiche, já que apresentaram biestabilidade elétrica, reprodutibilidade de resultados, estabilidade dos dados gravados, e possibilidade de controle da tensão de gravação por meio da variação de espessura dos filmes e controle de intensidade de corrente pela variação da concentração de nanoesferas de carbono. Os dispositivos apresentaram razões de  $I_{ON}/I_{OFF}$  da ordem de  $10^7$ , permitindo distinguir satisfatoriamente os estados de *bits* “0” e “1”. Mostra-se que os dispositivos podem perfeitamente operar em faixas de temperatura que variam de  $-30$  até  $60^\circ\text{C}$  e que a gravação de um *bit* de informação pode ser realizada em apenas 100 ns com 100 % de reprodutibilidade, o que torna essas memórias excelentes candidatas para aplicações comerciais.

Finalmente, destaca-se a possibilidade de usar a resina epóxi não somente como camada ativa de dispositivos de memória, como também no encapsulamento e na fabricação do substrato, o que promete uma simplificação no fabrico dos dispositivos, dando atratividade para aplicações comerciais. Essa possibilidade é destacada neste trabalho como o desenvolvimento de uma nova técnica de fabricação de dispositivos, a “*All With One*” (AW1), em que apenas um componente polimérico é empregado em todas as suas estruturas.

Palavras-chave: Memória, carbono.

## ABSTRACT

On the present work both the electrical and the structural properties of epoxy-carbon nanostructures are studied, owing to the development of organic WORM (*Write Once Read Many times*) memory devices.

In the face of the large variety of existing materials, we consider to employing epoxy resin as the matrix phase of the nanocomposites mainly due to its attracting properties as mechanical flexibility, thermo rigidity, and resistance to solvents and moisture. In addition, its insulating character is ideal for encapsulation of devices. To the best knowledge, there is no previous reference to the employment of such material on the development of the active area of organic memory devices.

Also, due to the promising application of carbon structures, like graphene, carbon nanotubes and carbon nanospheres, these structures were employed as reinforcement in nanocomposites. We successfully developed epoxy-carbon spheres nanocomposite based memories on the “sandwich” vertical architecture, since they presented electrical bistability, stability of recorded data and allowed the control of the recording voltage by the variation of the thickness of the nanocomposite layer. And finally, it was possible to control the current by the change of the concentration of the carbon spheres in the nanocomposite. The memory devices presented  $I_{ON}/I_{OFF}$  ratio of the order of  $10^7$ , allowing distinguishing satisfactorily the bit “0” and “1” states. It was shown that the devices operate adequately on the range of temperatures between  $-30$  and  $60^\circ\text{C}$ , and that the recording of the *bit* “1” of information can be done successfully in only 100 ns with 100 % of reproducibility, making these memories promising candidates for commercial application.

Finally, the possibility to employing epoxy resin not only as active layer, but also on the encapsulation agent and on the fabrication of the substrate is stressed, offering a commercially attractive simplified process for the production of such devices. This technological alternative is referred here as the development of a new device fabrication technique, the “*All With One*” (AW1), where a single polymeric component is employed on the development of all its structures.

Keywords: Memory, carbon.



## SUMÁRIO

<b>RESUMO .....</b>	<b>7</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>8</b>
<b>SUMÁRIO.....</b>	<b>9</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
1.1 MEMÓRIAS ELETRÔNICAS.....	15
1.2 MEMÓRIAS ORGÂNICAS .....	17
1.3 ESTADO DA ARTE DAS MEMÓRIAS ORGÂNICAS.....	22
1.4 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS .....	29
1.5 OBJETIVOS DE ESTUDO .....	32
<b>2 MATERIAIS E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....</b>	<b>35</b>
2.1 NANOESTRUTURAS DE CARBONO.....	35
2.1.1 Nanotubos de carbono .....	35
2.1.2 Estruturas de grafeno .....	35
2.1.3 Nanoesferas de carbono.....	36
2.2 RESINA EPÓXI .....	36
2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	37
2.3.1 Microscopia óptica e estabilidade das nanopartículas .....	38
2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	38
2.3.3 Espectroscopia Raman.....	39
2.3.4 Perfilometria.....	39
2.3.5 Medidas elétricas de corrente em função da tensão, e outros parâmetros .....	40
<b>3 PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>43</b>
3.1 ESTUDOS PRELIMINARES .....	43
3.2 FABRICAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO PARA USO EM MEMÓRIAS WORM.....	49
3.3 FABRICAÇÃO DOS DISPOSITIVOS DE MEMÓRIA .....	50
3.3.1 Evaporação dos eletrodos .....	52
3.3.2 Processo de <i>spin coating</i> .....	53
<b>4 RESULTADOS.....</b>	<b>56</b>
4.1 ESTABILIDADE DAS SUSPENSÕES DISPERSAS.....	56
4.2 MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ TRANSMITIDA .....	59
4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	60
4.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	62
4.6 MEDIDAS I x V E EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NTCPM E G.....	67
4.7 MEDIDAS I x V EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE EC .....	71
4.8 MEDIDAS I x V EM FUNÇÃO DA ESPESSURA DOS FILMES CONTENDO EC.....	75
4.9 ESTUDO DO TEMPO E DA TENSÃO DE GRAVAÇÃO .....	77

4.10 ESTUDO DA ESTABILIDADE DOS DADOS EM FUNÇÃO DO TEMPO.....	81
4.11 ESTABILIDADE DOS DADOS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	85
<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>89</b>
<b>SUJESTOES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>92</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>93</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>101</b>

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUÇÃO E OBJETIVOS**

## 1 INTRODUÇÃO

Um dispositivo de memória é um componente eletrônico destinado a armazenar dados para consulta posterior ou para uso em outro dispositivo como um computador. A maioria dos dispositivos de memória atuais armazena os dados representados de forma binária. No âmbito tecnológico, a linguagem binária de armazenamento, leitura e manipulação de dados em um computador, é feita fazendo-se uma associação dos dois estados – os *bits* “1” e “0” – a estados elétricos “ligado” e “desligado” do circuito eletrônico, respectivamente. De forma geral, cada informação é escrita com o dígito binário que acima citamos, o “bit”, que é a unidade básica de informação na computação usual. Atualmente existem diversos dispositivos de memória que apresentam características bem sofisticadas, devido a evolução tecnológica ao longo da história, que sumariamos abaixo.

A necessidade de armazenar dados é antiga e era realizada geralmente por linguagem escrita, mas pode-se dizer que a primeira forma automatizada e inovadora para guardar dados foi o emprego de cartões perfurados. Estes foram utilizados pela primeira vez por volta de 1725 por Basile Bouchon e Jean-Baptiste Falcon, em um formato mais rudimentar de papel perfurado em rolo e mais tarde, aproveitados por Herman Hollerith, fundador da *Tabulating Machine Company*, precursora da *Internacional Business Machines* (IBM), para sistemas de automatização têxteis. Estes cartões foram os grandes precursores das memórias de armazenamento usadas nos computadores. Entre os anos de 1900 a 1950, os cartões perfurados foram o principal meio de entrada, armazenamento e processamento de dados na computação [1].

Em 1947 foi apresentado o tubo de Williams, um tubo de vácuo criado por Sir Frederick Williams e Tom Kilburn na Universidade de Manchester. Em 1950 já era utilizado como memória em computadores. Esse dispositivo era um tubo de raios catódicos capaz de armazenar eletronicamente dados binários. Nesse processo, elétrons marcavam linhas e traços na tela fosforescente do tubo, para representar os *bits* “1” e “0”. Um tubo de aproximadamente 150 cm de comprimento armazenava 128 bytes [1], ou seja, 128 unidades de 8 *bits*, sendo que 8 *bits* = 1 *byte* e 1 *Byte* é representado pela unidade “B”.

A chamada memória de tambor, que foi muito utilizada entre os anos de 1950 e 1960, foi inventada por Gustav Tauschek na Áustria. Estas memórias consistiam de pequenos anéis de material magnético costurados em malhas de fios finos. Quando o computador enviava uma corrente através de um par de fios, o anel na interseção destes fios magnetizava-se em

dois sentidos que representavam os *bits* 0 e 1. A memória tambor original de Tauschek tinha uma capacidade de cerca de 500 kb [2].

Em 1957, computadores já usavam sistema de armazenamento em disco, formado por um conjunto de 50 discos magnéticos, que tinha dimensões de 1,52 x 1,72 x 0,73 metros, sendo que cada unidade tinha capacidade para armazenar 5 MB [2].

Uma grande evolução no desenvolvimento de memórias se deu com a introdução dos circuitos integrados. O primeiro *chip* de memória foi desenvolvido no final da década de 1960. Estas memórias, baseadas em semicondutores, foram rapidamente superando as memórias magnéticas em relação à velocidade e consumo [2].

A fita cassete foi um dispositivo construído com fita magnética alojada em uma caixa plástica com um tamanho de 10 x 7 cm<sup>2</sup>. Usada para gravação de áudio, foi lançada em 1963 pela empresa holandesa Philips. Posteriormente, variações dimensionais desses dispositivos foram também usadas na gravação de vídeo [2].

Em 1971 foram disponibilizados no mercado os primeiros disquetes com capacidade de 80 kB de armazenamento. Este era constituído por um disco polimérico de mídia magnética flexível e removível. Posteriormente, em 1990, a evolução desses dispositivos permitiu armazenar até 1,44 MB. Logo em seguida, em 1994, o ZipDrive, um melhoramento do antigo disquete, apresentou capacidades de armazenamento de 100, 250 e 750 MB [2].

Em 1985, a Sony e a Philips lançaram discos compactos (CD) que foram destinados a gravar dados e áudio. Mais tarde, surgiram discos que permitiam ser regravados, chamados de CD-RW. Por meio de um feixe de laser era possível gravar até 750 MB de dados. Como evolução destes tipos de mídia no fim de 1996, surgiu o disco digital versátil (DVD) com capacidade de até 9 GB. Outra evolução desse tipo de mídia ainda é encontrada atualmente. O disco Blu-ray, com 12 cm de diâmetro, é capaz de armazenar 25 GB [2].

Em 1990, surgiram os primeiros dispositivos de memória *flash* na forma de cartões de memória. Usados posteriormente na fabricação *pendrives*, esse tipo de memória atraiu muita atenção e interesse principalmente por causa da portabilidade e grande capacidade de armazenamento que ultrapassa dezenas de MB. Esses dispositivos possuem uma estrutura simples composta por dois transistores separados por uma fina camada de óxido, por isso, são dispositivos baratos. Ainda fabricados, são usadas em diversos equipamentos eletrônicos, como videogames, câmeras fotográficas, notebooks, computadores e smartphones [3].

O disco de estado sólido (SSD) é uma nova tecnologia de armazenamento. Este não possui partes móveis e é construído somente com circuitos integrados de memórias. Neles não há vibrações e por isso são silenciosos. São mais leves e o consumo de energia é menor

quando comparados com os sistemas de armazenamento compostos com discos rígidos metálicos. São capazes de realizar leituras e gravações de forma mais rápida, apresentando taxas de 250 MB/s na gravação e 700 MB/s na leitura. Ainda são considerados caros, mas já se mostram como uma alternativa para substituir os discos rígidos [3].

Recentemente, materiais orgânicos estão sendo amplamente estudados e mencionados como sendo promissores como alternativa para a fabricação de dispositivos de memórias. A capacidade total de armazenamento destes dispositivos ainda é alvo de estudos. Mas suas vantagens já se destacam na excelente performance elétrica como estabilidade e retenção dos dados, isto é, a não volatilidade, a grande razão de correntes ligada e desligada e o rápido chaveamento ou gravação, isto é, mudança de resistividade sob aplicação de um campo elétrico e principalmente pelo baixo custo tanto dos materiais envolvidos quanto pelo processamento quando comparados com os materiais inorgânicos [4].

Nesse contexto, as memórias orgânicas surgem como uma nova alternativa no desenvolvimento de dispositivos de armazenamento. O presente trabalho se concentra em memórias resistivas do tipo *WORM* (*Write Once Read many times Memory*) que são memórias não voláteis, graváveis apenas uma vez, que podem ser confeccionadas com vários tipos de materiais orgânicos. Além disso, por serem constituídas de materiais poliméricos podem ser flexíveis e capazes de serem fabricadas por processos de impressão, o que possibilita a fabricação em grande escala de modo simples.

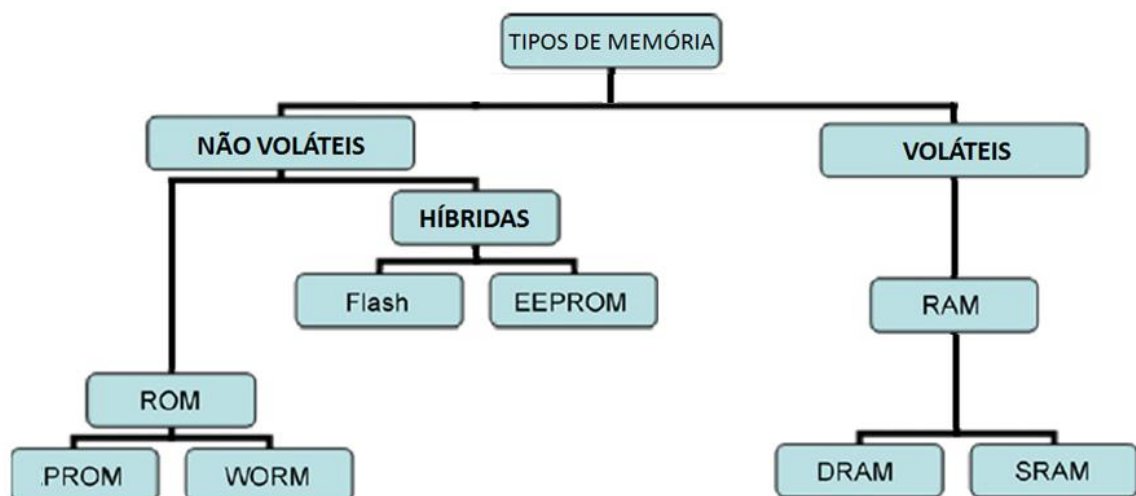
Contudo, a aplicação da tecnologia das memórias orgânicas em escala comercial ainda é limitada muitas vezes pelo custo dos materiais orgânicos envolvidos, arquiteturas geométricas complexas, estratégias de processamento trabalhosas, degradação rápida da camada ativa ou dos eletrodos dos dispositivos devida à ação do meio externo, gerando instabilidade e perda das informações gravadas [4].

Diante dessa situação, o presente estudo propõe o uso de uma matriz polimérica multifuncional, a resina epóxi, que além de suas excelentes características físicas e propriedades elétricas, ainda possibilita a fabricação em uma arquitetura prática e engenhosa na qual todas as partes dos dispositivos de memória como substrato, camada ativa e encapsulamento podem ser feitos, em princípio, com o mesmo material. Designamos essa possibilidade tecnológica pela nova sigla “AW1” (*All With one - Tudo com um*). Essa técnica representa simplicidade e pode tornar viável a fabricação desses dispositivos em escala comercial.

## 1.1 MEMÓRIAS ELETRÔNICAS

Memórias eletrônicas são componentes que armazenam informações digitais, sendo dispositivos fundamentais para computadores e outros dispositivos. Uma memória pode armazenar grande quantidade de informação, escritas e/ou lidas por uma central de processamento (CPU, *Central Processing Unit*). A leitura e a gravação das memórias requerem dispositivos extras para serem escritas ou lidas, chamados *drivers*. Esses *drivers* convertem sinais elétricos vindos de uma CPU em sinais ópticos, elétricos ou magnéticos (ou vice-versa), para então serem gravados ou lidos pelas memórias eletrônicas. Devido à existência de vários tipos de memórias, surgiu a necessidade de implementar uma classificação para esses dispositivos. Alguns parâmetros frequentemente usados para fazer essa classificação são a volatilidade e tecnologia de fabricação.

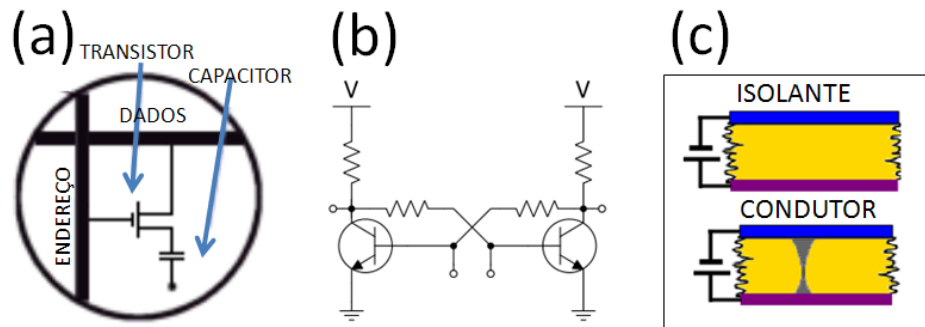
As memórias classificadas de acordo com a volatilidade, isto é, o grau de retenção dos dados gravados, são separadas em dois grupos: voláteis e não voláteis. A Figura 1 mostra um organograma simplificado dessa classificação [4].



**Figura 1:** Organograma que classifica os tipos de memória eletrônicas em relação à volatilidade. [4].

Memórias voláteis são dispositivos que perdem as informações quando a alimentação elétrica é desligada. Como exemplo, as memórias DRAM (*Dynamic Random Access Memory*) e as memórias SRAM (*Static Random Access Memory*). Já as memórias não voláteis retêm as informações mesmo quando a alimentação é desligada, como as PROM (*Programmable Read Only Memory*), EPROM (*Erasable Programmable Read Only Memory*), WORM (*Write Once Read many times Memory*) e *flash*. Algumas memórias podem ser escritas e apagadas várias vezes (SRAM, DRAM, *flash* e EPROM), enquanto outras podem ser escritas somente uma

vez, mas lidas por várias vezes (PROM e WORM). Contudo, os diferentes tipos de memória podem ser capazes de armazenar grande quantidade de dados por um longo período de tempo e com baixo custo. Além da classificação pela volatilidade, as memórias eletrônicas podem ainda ser divididas em outros três tipos conforme relação a sua tecnologia, Figura 2. Nessa classificação estão as memórias capacitivas, as transistorizadas e as resistivas [4].



**Figura 2:** Em (a), representação do esquema eletrônico de uma memória DRAM. O transistor é responsável pela carga e descarga do capacitor. Em (b), representação do esquema eletrônico de uma memória transistorizada SRAM. Este arranjo de transistores e resistores forma um circuito chamado de FLIP-FLOP, termo frequentemente usado em eletrônica. Em (c) representação do esquema de uma memória resistiva [4].

As memórias capacitivas são dispositivos que armazenam as informações por meio do carregamento de capacitores. Uma memória DRAM usa essa tecnologia, onde cada *bit* é armazenado em um capacitor separado. O capacitor carregado indica o *bit* 1 e capacitor descarregado equivale ao *bit* 0. Sua arquitetura é composta por um capacitor ligado ao dreno de um transistor de efeito de campo FET (*Field Effect Transistor*) conforme mostra a Figura 2 (a). As memórias constituídas de capacitores formados por materiais dielétricos são dispositivos voláteis, pois esse capacitor não mantém sua carga estável devido a fugas, perdendo-se com o tempo. Nessas memórias é necessário efetuar um processo chamado *refresh* que consiste em recarregar os capacitores de tempos em tempos para que a informação seja mantida.

Memórias transistorizadas são os dispositivos semicondutores usados na maioria dos dispositivos atuais. Um exemplo são as memórias SRAM. Sua estabilidade está associada à característica de não precisar efetuar o processo de *refresh* para manter os níveis associados aos *bits* “1” e “0”. Contudo, perdem as informações se a alimentação for desligada. Apesar de serem mais caras e ocuparem mais espaço quando comparadas às DRAM, possuem a vantagem de serem bem mais rápidas. Por outro lado, as memórias estáticas consomem mais energia e aquecem mais que as DRAM. As memórias SRAM são constituídas basicamente por transistores de efeito de campo e resistores em arranjos chamados de *flip-flop* (termo



frequentemente usado em eletrônica digital para classificar um circuito formado por arranjo de transistores), ver Figura 2 (b). Outro tipo de memória transistorizada não volátil é a memória *flash*, composta por dois transistores separados por uma fina camada de óxido. Esse tipo de memória pode armazenar dados sem a necessidade de alimentação elétrica por vários anos.

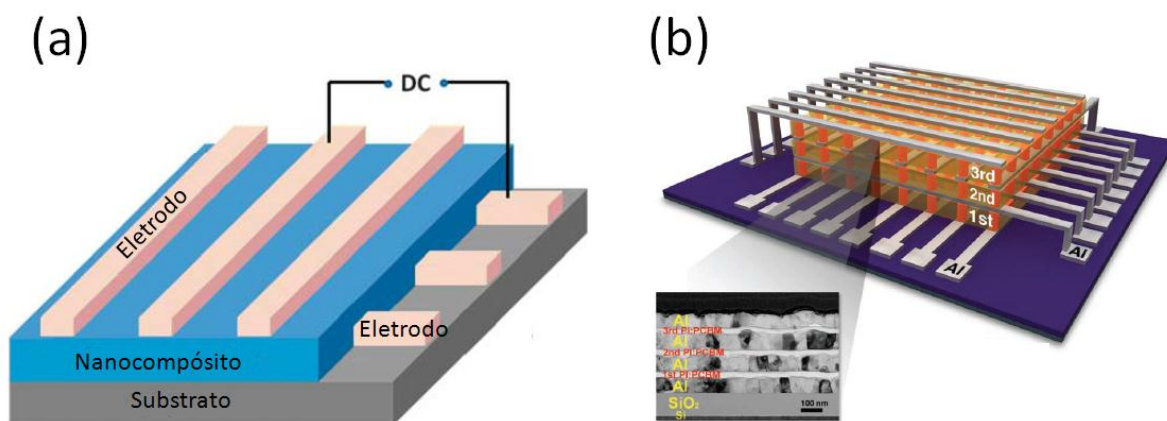
Já as memórias resistivas são dispositivos confeccionados com materiais orgânicos e os estados associados aos *bits* “0” e “1” são representados por diferentes valores de condutividade obtidos como resposta a uma diferença de potencial elétrica aplicada sobre o material. A gravação é feita por meio da aplicação de uma diferença de potencial (entre as placas, simbolicamente em azul e bordô na Figura 2 (c)) que leva à formação de filamentos metálicos condutores no interior da camada orgânica (na Figura 2 (c), representados pelas faixas acinzentadas dentro da matriz orgânica, em amarelo), que contribuem para a alteração da resposta elétrica do dispositivo, como será explicado mais detalhadamente na próxima seção. Nesses dispositivos a informação é escrita ou apagada alterando-se a condutividade elétrica do material orgânico por meio de um campo elétrico. Este tipo de propriedade, chamado de biestabilidade elétrica, permite a introdução de uma informação binária 0 ou 1, relacionada aos valores de condutividade baixa ( $I_{OFF}$ ) ou condutividade alta ( $I_{ON}$ ), respectivamente. Essa informação binária pode então ser lida medindo-se a corrente que flui através do dispositivo quando este é submetido a uma diferença de potencial conhecida. Tal memória também é conhecida como memória RRAM (*Resistive Random Access Memory*). Diferente das memórias convencionais, o efeito de memória está associado a uma única célula resistiva. Assim, as memórias resistivas surgem como uma nova linha de pesquisa na área de dispositivos orgânicos chamadas de memórias orgânicas, pois essa nova classe de memórias orgânicas pode ser considerada uma alternativa promissora às memórias capacitivas e transistorizadas, já que prescindem de transistores, barateando o custo.

## 1.2 MEMÓRIAS ORGÂNICAS

Uma memória orgânica pode ser confeccionada de maneira simples como uma camada ativa entre dois eletrodos, estrutura esta também chamada de célula resistiva, que apresenta biestabilidade elétrica, isto é, que tem sua condutividade elétrica alterada permanentemente quando submetida a um campo elétrico determinado. A grande maioria dos polímeros são materiais isolantes e não apresentam biestabilidade elétrica quando inseridos entre dois eletrodos metálicos. No entanto, há alguns polímeros que possuem essa característica e podem ser usados para fabricação de memórias orgânicas [5]. No caso de polímeros que não

apresentam biestabilidade, nanopartículas podem ser incorporadas, formando-se assim um *nanocompósito*, que eventualmente pode apresentar biestabilidade dependendo do polímero e do tipo de nanopartícula. A vantagem da incorporação de nanopartículas é a possibilidade de controlar características do nanocompósito, o que causa mudança nas características da memória [6].

Dispositivos de memória orgânicos são geralmente fabricados em estrutura multicamadas (do tipo “sanduíche”). Inicialmente, um eletrodo de filme metálico é depositado em um substrato isolante por evaporação. A seguir, deposita-se a camada ativa do material orgânico. Por fim, uma nova camada metálica é depositada formando o segundo eletrodo do dispositivo. Forma-se assim uma célula resistiva. A Figura 3 (a) mostra um esquema deste dispositivo ligado a uma diferença de potencial. Essa técnica de fabricação possibilita construir dispositivos sobre substratos flexíveis e moldáveis, além de permitir que as camadas dos filmes finos poliméricos sejam depositadas umas sobre as outras formando dispositivos com estrutura de empilhamento (arquitetura em 3D), aumentando assim a capacidade de armazenamento de dados. A Figura 3 (b) mostra um esquema de um dispositivo confeccionado em arquitetura 3D [7], [8].

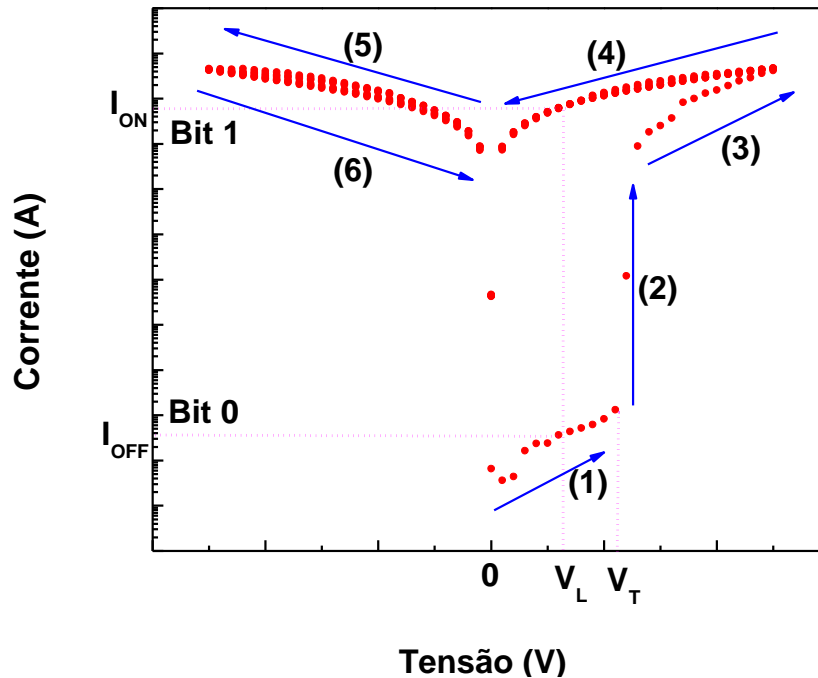


**Figura 3:** Em (a) um esquema de um dispositivo de memória de camada única ligada a uma diferença de potencial [7]. Em (b) um esquema deste dispositivo confeccionado com um material flexível em arquitetura 3D [8].

O funcionamento de dispositivos de memória resistivos se baseia na distinção de dois estados de condutividade da região *ativa* (a camada biestável polimérica ou de nanocompósito): o estado condutivo e o não condutivo. A definição do estado é estipulada no processo de gravação dos *bits* na memória, através de um processo elétrico, como descreveremos ainda nesta seção, e o processo de leitura da informação é feito pela aplicação de um campo elétrico, obtendo-se como resposta de saída a passagem ou não de uma corrente.

Medir a biestabilidade elétrica e caracterizar parâmetros como tensão de transição e corrente elétrica no estado ligado ( $I_{ON}$ ) e no estado desligado ( $I_{OFF}$ ) é o primeiro passo para verificar a possibilidade de aplicação de um material polimérico ou nanocompósitos em memórias orgânicas. Essas medidas são frequentemente realizadas em curvas de corrente elétrica  $I$  por tensão  $V$ . Dessa forma, uma medida de  $I$  por  $V$  mostra a operação de uma memória orgânica, que é dividida em gravação e leitura.

A Figura 4 mostra um esquema de uma curva de corrente em função da tensão característica de uma memória orgânica do tipo WORM, sendo submetida a um processo de gravação e leitura. No caso das memórias WORM, a gravação ocorre uma única vez e a leitura pode ser realizada várias vezes. Nesta Figura 4, podem ser observados quatro comportamentos distintos dos quais é possível obter alguns parâmetros importantes dos dispositivos de memória como: a tensão de leitura  $V_L$ , que é a tensão para fazer a leitura dos dados da memória; a tensão de transição  $V_T$ , que é a tensão mínima necessária para gravar na memória; o limite da corrente elétrica para o regime de não gravação, ( $I_{OFF}$ ); e o limite da corrente elétrica no regime gravação, ( $I_{ON}$ ).



**Figura 4** O gráfico mostra um esquema de uma curva de corrente em função da tensão que apresenta o comportamento de uma memória orgânica do tipo WORM. As setas de (1) até (6) representam a ordem de varredura de tensão do primeiro ciclo do processo de gravação da memória. Os valores de  $I_{ON}$ ,  $I_{OFF}$ ,  $V_L$  e  $V_T$  são a corrente no estado ligado, corrente no estado desligado, tensão de leitura e tensão de gravação respectivamente.

Para entender melhor o processo de gravação e leitura, cada região do gráfico na Figura 4, representada por setas, será analisada independentemente. Na região da seta 1 da

Figura 4, a memória está sendo submetida a uma rampa crescente de tensão. Porém, como a corrente elétrica apresenta valores baixos, devido à alta resistência elétrica do material, assume-se então que a gravação ainda não ocorreu. Assim, no intervalo entre valores  $V_L$  e  $V_T$  de tensão, o dispositivo pode atuar em modo de leitura, e no caso da região 1 a leitura corresponderia ao *bit* 0. Com o aumento da tensão, é atingido o valor  $V_T$ , no qual o material sofre uma transição caracterizada por um aumento abrupto na corrente elétrica (seta 2 da Figura 4). Essa transição é o processo de gravação de um *bit* 1 na memória, que corresponde ao estado de menor resistência elétrica. O aumento da tensão para valores além de  $V_T$  (que na prática, em dispositivos comerciais é de até 5 V) não gera mudanças significativas na corrente, como mostrado na seta 3 da Figura 4.

Uma vez gravado o estado 1, que é um processo irreversível em memórias do tipo WORM, a redução da tensão leva a curva de corrente por um caminho distinto, como o representado pela seta 4 na Figura 4. É possível ver que a corrente entre as tensões  $V_T$  e  $V_L$  permanece em valores grandes ( $I_{on}$ ), o que revela a gravação de uma informação no dispositivo. Esse comportamento é o que caracteriza a biestabilidade elétrica. Assim, para valores de corrente elétrica próximos de ( $I_{on}$ ) o *bit* está em nível 1.

Na prática, quando a tensão assume somente valores inferiores a  $V_L$ , os valores de corrente elétrica não são bem definidos, e assim nesse intervalo os níveis “1” e “0” também não são bem definidos. Diante disso, as tensões de operação sempre serão próximas a  $V_L$  sugestivamente indicado na Figura 4. As memórias WORM podem operar em qualquer uma das polaridades, pois após a gravação, o gráfico da Figura 4 apresenta um comportamento simétrico representado pelas setas 5 e 6.

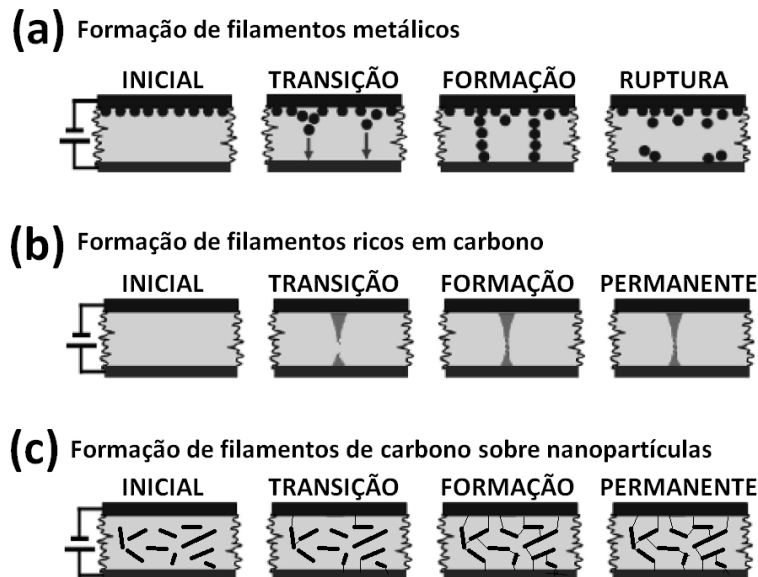
A biestabilidade tem sua origem por diversos fenômenos que fisicamente são chamados de mecanismos de condução. Dependendo do tipo de estrutura do material podem se manifestar de formas diferentes. Esses fenômenos são frequentemente citados na literatura sobre memórias [4], [9]. Os principais mecanismos são: mecanismo de condução filamental, condução por carga espacial, condução por efeito de transferência de cargas, condução por efeitos de tunelamento, condução por efeitos de conformação de cargas e condução iônica. No caso das memórias do tipo WORM que são dispositivos não voláteis, o mecanismo responsável pela biestabilidade elétrica é a condução filamental. Visto que o objetivo deste trabalho é estudar essas memórias do tipo WORM, esse mecanismo de condução filamental ainda se manifesta de três formas diferentes que serão discutidos a seguir.

Vários trabalhos reportam o comportamento de bistabilidade elétrica por meio da formação de filamentos condutores dentro da camada ativa pela aplicação do campo elétrico

externo. Esses filamentos condutivos podem ser do tipo metálico, provenientes da difusão de íons advindos dos eletrodos metálicos no interior da camada, ou pela formação de filamentos ricos em carbono provenientes da degradação da camada ativa do dispositivo [10].

Com a formação dos filamentos ocorre o aumento da condutividade, que pode ser associado a um processo de gravação quando o material é destinado ao uso em memórias orgânicas. A inversão do campo elétrico pode, em certos casos, reverter esse processo de difusão causando dissolução desses caminhos filamentosos condutores e assim caracterizando um processo de apagamento da memória, Figura 5 (a). Os mecanismos de condução filamentar são sugeridos para explicar os fenômenos de comutação resistiva observados em uma variedade de dispositivos de memórias orgânicas [4], [11] e [12].

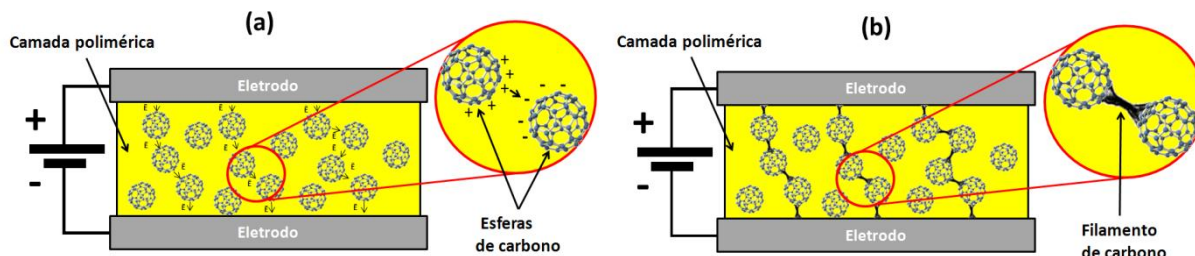
Outro tipo de condução filamentar é proveniente da formação dos filamentos condutivos ricos em carbono, causados pela degradação local do filme polimérico. A aplicação de um campo elétrico crescente em um dielétrico gera um aumento da corrente elétrica que aquece o material por efeito Joule. O aumento da temperatura causa uma transição abrupta do estado isolante para o estado de maior condutividade devido à degradação de pequenas regiões do polímero. A pirólise do polímero nessas pequenas regiões forma filamentos condutores ricos em carbono [13] que, uma vez gerados, não podem mais ser desfeitos. Esse fenômeno pode ser aproveitado na fabricação de memórias permanentes (ver Figura 5 (b)).



**Figura 5:** Em (a) a formação de filamentos metálicos. Em (b) a formação de filamentos ricos em carbono e em (c) a formação de filamentos de carbono em nanocompósitos com partículas de carbono [4].

Os filamentos ricos em carbono também são formados em materiais nanocompósitos incorporados com nanopartículas. O uso de nanopartículas pode reduzir ainda mais o tamanho

desses filamentos condutivos possibilitando assim variar as características elétricas do material, como corrente elétrica e tensão de transição (ver Figura 5 (c)). Um melhor entendimento desse mecanismo pode ser adquirido inspecionando a Figura 6.



**Figura 6:** Mostra um exemplo da formação dos filamentos condutores de carbono em um dispositivo em que a camada polimérica (em amarelo) possui uma distribuição de nanopartículas condutoras (no caso representado, esferas de carbono). Em (a) o material é submetido a uma diferença de potencial. A corrente elétrica flui pelas regiões de menor resistência elétrica, que compreende caminhos de percolação ao longo da camada polimérica passando pelas nanopartículas. Com a passagem da corrente, ocorre um aquecimento local por efeito Joule. Em (b), o aquecimento atingiu um limiar em que ocorre degradação do polímero e consequentemente a sinterização das esferas. Isso é caracterizado pela formação dos filamentos condutores de carbono.

O estudo de memórias orgânicas com nanocompósitos é uma área em desenvolvimento que tem despertado interesse de vários grupos de pesquisa na última década [5], [10], [14]–[26]. Várias pesquisas vêm estudando essa nova classe de materiais, como os nanocompósitos, na perspectiva de implementá-las em dispositivos capazes de armazenar dados. Contudo é necessário, além dos estudos básicos e fenomenológicos, investigar, desenvolver e implementar estratégias e técnicas capazes de tornar esses dispositivos atraentes a patamares comerciais tanto em função do custo quanto em função da processabilidade.

### 1.3 ESTADO DA ARTE DAS MEMÓRIAS ORGÂNICAS

Dispositivos de memória não voláteis compostos por materiais orgânicos surgiram como excelentes candidatos para aplicações em dispositivos eletrônicos, devido a seu desempenho, flexibilidade mecânica, versatilidade e baixo custo de fabricação. Entre os materiais dotados dessas propriedades estão os polímeros, materiais que apresentam alta resistividade elétrica e que, por essa razão, são frequentemente empregados em isolamentos térmicos ou elétricos [27]. Contudo, um fato que vem sendo amplamente estudado é o comportamento biestável dos polímeros quando inseridos entre eletrodos metálicos, caracterizado pelo seu estado natural isolante ou pelo estado condutivo emergente. Essa biestabilidade habilita empregar o material na produção de memórias, dando origem assim uma nova classe de dispositivos eletrônicos, as memórias orgânicas. Alguns trabalhos [28], [29] e [30] relatam o emprego de polímeros como PS (*Polystyrene*), PCB (*polychlorinated biphenyl*), PPV (*Polyvinylpyrrolidone*) e o PT (*Polythiophene*), em que se conseguiu

biestabilidade elétrica empregando-se tensões inferiores a 5 V, valor suficientemente baixo para que o dispositivo tenha viabilidade tecnológica e que permitiria assim a fabricação de memórias orgânicas para uso comercial.

A perspectiva de potenciais aplicações dos dispositivos orgânicos de memória não volátil levou ao desenvolvimento de dispositivos formados por nanocompósitos poliméricos usando vários métodos e uma variedade de nanoestruturas como fulereno, esferas de carbono ou semiesferas, estruturas planares nanométricas (grafeno), e estruturas cilíndricas nanométricas (nanotubos de carbono) [16].

Pradhan *et al.* fabricaram dispositivos para aplicação em memórias orgânicas usando uma matriz não biestável de P3HT (*Poly(3-hexylthiophene)*), que se tornou biestável com a incorporação de 3,3% em massa de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM), a uma tensão de prova de 1,4 V. O mesmo tipo de dispositivo apresentou comportamentos distintos quando a concentração de nanopartículas foi modificada [31]. Liu *et al.* verificaram que dispositivos com matriz de PVK (*Poly(9-vinylcarbazole)*) e nanotubos de carbono apresentavam três comportamentos elétricos diferentes: condutor, isolante e biestável dependendo unicamente da concentração de nanotubos de carbono adicionada à matriz polimérica [32].

Um estudo com esferas de carbono incorporadas em matriz de PVP (*Polyvinylpyrrolidone*) é relatado por Machado *et al.* no qual obtiveram razões de densidade de corrente elétrica  $J_{ON}/J_{OFF}$  na ordem de  $10^3$  [10]. Mamo *et al.* prepararam nanocompósitos poliméricos de PVP e nanotubos de carbono, demonstrando que os dispositivos fabricados com esse nanocompósito apresentam razão  $I_{ON}/I_{OFF}$  de  $10^6$  [19]. Nos estudos de Zhang *et al.* foram fabricados nanocompósitos com matriz de PVK contendo estruturas de grafenos (G) como nanopartículas. Os autores relataram a obtenção de uma razão de densidade de corrente elétrica  $J_{ON}/J_{OFF}$  de  $10^4$  [20]. Tendo em vista que o mecanismo de operação de memórias resistivas se baseia na caracterização de estados condutivos e não condutivos, é evidente que o parâmetro indicador da qualidade de tais dispositivos é o elevado valor da razão  $J_{ON}/J_{OFF}$ , que se traduzirá na prática como a maior facilidade de distinção dos dois estados de *bit* “0” e “1” pela eletrônica de gravação e leitura. Sob esse aspecto prático, os valores de  $J_{ON}/J_{OFF}$  relatados por esses autores são suficientes para a aplicação desses dispositivos em memórias orgânicas.

Devido ao processo de fabricação de tais dispositivos ser bastante simples, compreendendo basicamente a deposição de camadas de eletrodos metálicos e do nanocompósito na geometria eletrodo/nanocompósito/eletrodo, o custo de fabricação também

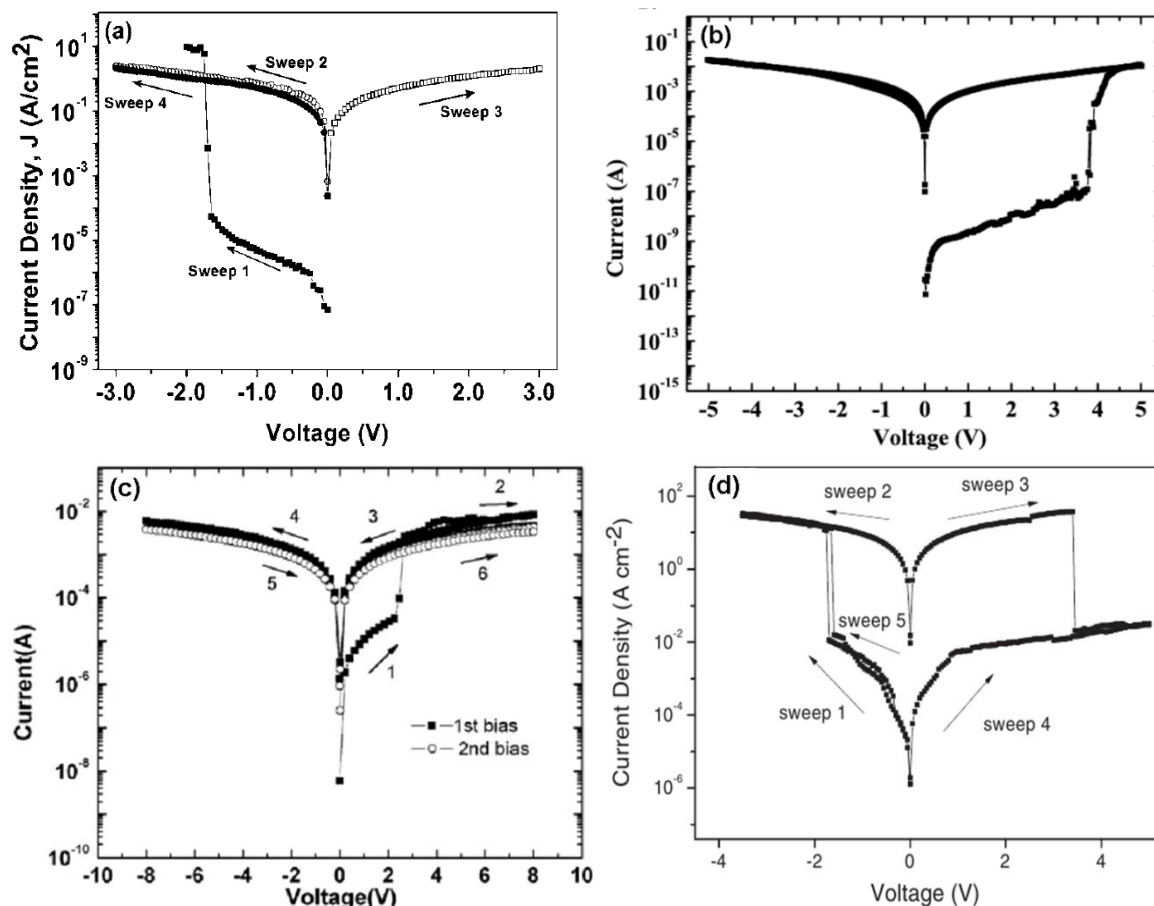
é baixo, o que motiva o estudo nessa área. Dada à conveniência da redução do tamanho dos dispositivos, é frequente a deposição de filmes finos pela técnica de *spin coating*, a qual tem se mostrado eficiente para se obter filmes de espessura na ordem de nanômetros. Niño *et al.* fabricaram dispositivos de memória com PEDOT:PSS (*Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)*):(*Polystyrene sulfonate*) e nanotubos de carbono funcionalizados em multicamadas de ITO/PEDOT:PSS+NTCPM/Al por *spin coating*, e obtiveram espessuras de 100 nm [15]. Zang *et al.* utilizaram a mesma técnica em um dispositivo ITO/PVK+Grafeno/Al e obtiveram filmes finos com espessura de 250 nm [20].

Dispositivos de memórias orgânicas baseados em nanocompósitos apresentam uma vantagem em relação aos dispositivos confeccionados com polímeros puros, que é a possibilidade de controlar características como as correntes dos estados ligado ( $I_{ON}$ ) e desligado ( $I_{OFF}$ ) e a tensão de gravação pela escolha do tipo e da concentração de nanopartículas.

Niño *et al.* também demonstraram que as características dos dispositivos de memória ITO/PEDOT:PSS+NTCPM/Al eram dependentes da concentração de NTCPM. Usando concentrações de 0,0005, 0,002 e 0,01% em massa de NTCPM obtiveram tensões de gravação de 0,6, 0,3 e 0,1V, respectivamente [15]. Mamo *et al.* em seus estudos comprovaram que as razões de corrente elétrica são dependentes da concentração de nanotubos de carbono para 0,05; 0,10; 0,20; 0,50% e 1% em massa incorporados à matriz de PVP, e obtiveram razões de  $I_{ON}/I_{OFF}$  na ordem de  $10^6$ ;  $10^6$ ;  $10^5$ ;  $10^5$  e  $10^3$ , respectivamente [19].

As Figuras 7 (a-d) mostram os resultados das curvas de corrente ( $I$ ) ou em modo análogo, de densidade de corrente ( $J$ ), em função da tensão ( $V$ ), extraídas de quatro trabalhos acerca de memórias orgânicas referentes aos trabalhos em [14], [19], [20] e [33]. Por meio destas curvas, fica evidente a possibilidade de aplicá-los em dispositivos de memória.





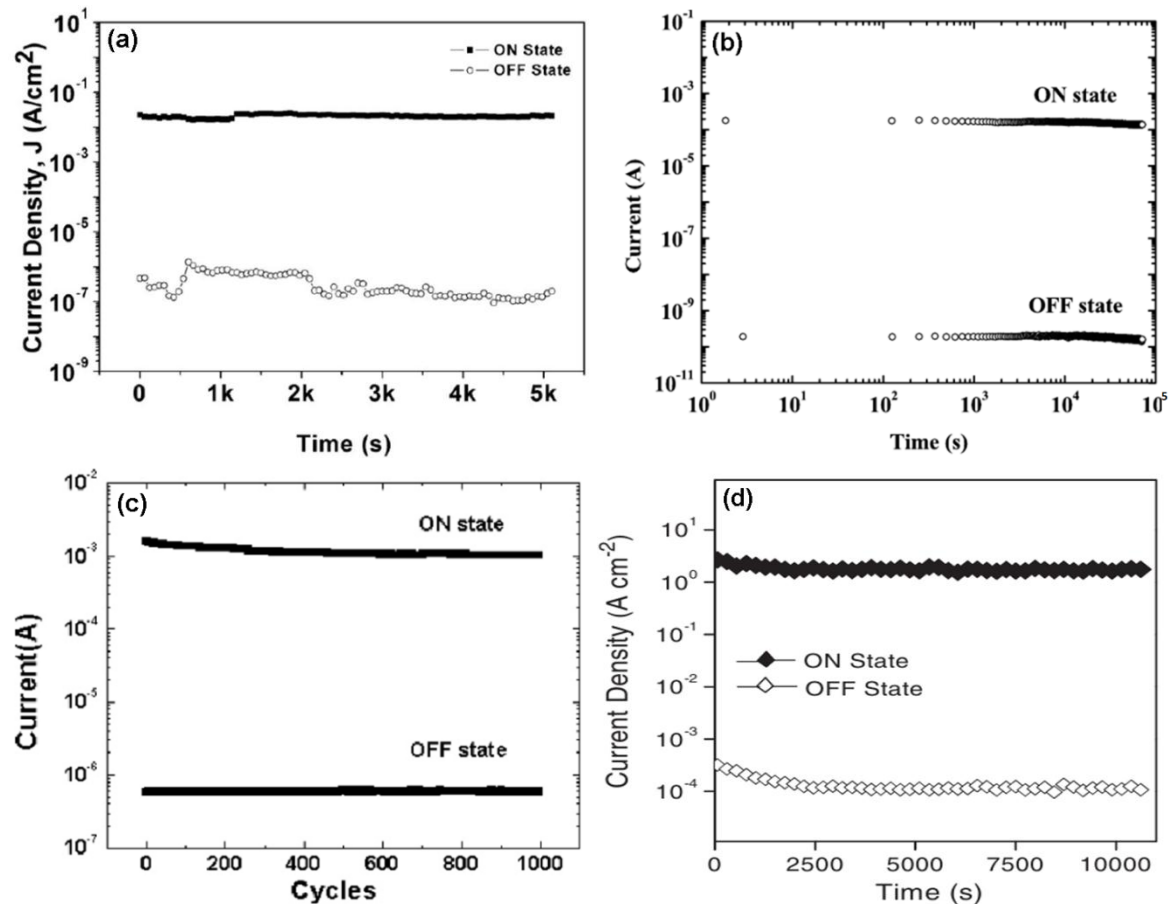
**Figura 7:** Curvas de corrente e densidade de corrente em função da tensão aplicada extraídas de quatro diferentes estudos sobre memórias orgânicas: Em (a) ITO/P12TPN+NTCPM/Al,  $V_T = -1,6$  V [33]; Em (b) Al/PVP+NTCPM/Al,  $V_T = 3,5$  V [19]; Em (c) Al/PEDOT:PSS+EC/Al,  $V_T = 2,5$  V [14]; Em (d) ITO/PVK+G/Al,  $V_T = -1,7$  V [20].

A Figura 7 (a) mostra a curva de  $J$  por  $V$  obtida por Liu *et al.* Seus dispositivos, foram confeccionados com NTCPM e matriz de F12TPN (*Copolymer of 9,9-didodecylfluorene and 4-triphenylamino-2,6-bis(phenyl)pyridine*) na estrutura ITO/P12TPN+NTCPM/Al. Nesse estudo os autores submeteram as amostras a uma rampa de tensão negativa. O trecho “*sweep 1*” representa o início da medida que, quando atingida a tensão de  $-1,6$  V, ocorre um aumento abrupto da corrente elétrica, caracterizando uma mudança permanente nas propriedades elétricas do material. De fato, em ensaios seguintes em que se aplica tensões sejam positivas ou negativas (trechos seguintes “*sweep 2, 3 e 4*”), não ocorrem mais mudanças abruptas na corrente elétrica, mas a corrente assume valores ordens de grandeza superiores a aqueles nos estágios iniciais do trecho “*sweep 1*” [33].

A Figura 7 (b) mostra os resultados obtidos por Mamo *et al.* com dispositivos de estrutura Al/PVP+ NTCPM /Al . Neste caso os autores submeteram as amostras a uma rampa de tensão positiva que, ao chegar a  $3,5$  V, apresentou a transição, havendo um aumento da corrente elétrica em cinco ordens de grandeza [19]. A Figura 7 (c) mostra os resultados de

Niño *et al.* para dispositivos fabricados com PEDOT:PSS contendo esferas de carbono de estrutura Al/PEDOT:PSS+EC/Al. De maneira semelhante, as amostras também foram submetidas a uma rampa de tensão positiva e neste caso a transição ocorreu em 2,5 V. Esses estudos são exemplos de dispositivos de memória WORM [14]. Já no estudo de Zang *et al.*, o dispositivo ITO/PVK+G/Al mostrado na Figura 7 (d), revela o comportamento de uma memória reversível. Inicialmente a amostra foi submetida a uma varredura de tensão negativa (“sweep 1”). Quando a tensão atingiu o valor de  $-1,7$  V, ocorreu a transição e na varredura seguintes (“sweep 2 e 3”) permaneceu no estado de maior condutividade. Contudo, ao atingir aproximadamente  $3,2$  V, a densidade de corrente caiu abruptamente caracterizando um processo de apagamento de uma informação. Esse comportamento se repetiu por vários ciclos [20]. Os baixos valores de  $V_T$  (não muito maior que  $\sim 5$  V) relatados por esses autores são um bom indicativo sob o ponto de vista prático.

A Figura 8 apresenta as curvas de corrente (ou densidade de corrente) em função do tempo extraídas das mesmas quatro referências da Figura 7. Tais curvas permitem determinar as razões  $I_{ON}/I_{OFF}$  ou  $J_{ON}/J_{OFF}$  e o tempo de retenção dos dados gravados.



**Figura 8:** Curvas de corrente em função do tempo das quatro estudos já citadas. Dessas figuras podem ser estimadas as razões  $I_{ON}/I_{OFF}$  e  $J_{ON}/J_{OFF}$ . Em (a) uma razão de  $10^6$ , estável por cerca de 5000s [33]; Em (b) uma razão de  $10^6$  estável por cerca de  $10^5$  s [19]; Em (c) uma razão de  $10^3$  estável por cerca de 1000 ciclos [14]; e em (d) uma razão de  $10^4$  estável por mais de 10000s [20].

Conforme mostra a Figura 8 (a), Liu *et al.* obtiveram uma razão  $J_{ON}/J_{OFF}$  de  $10^6$  para um tempo de retenção de aproximadamente 5000 s [33]. Mamo *et al.* (Figura 8 (b)) obtiveram uma razão  $I_{ON}/I_{OFF}$  de aproximadamente  $10^6$  para um tempo de retenção de  $10^5$  s [19]. Niño *et al.* (figura 8 (c)) obtiveram uma razão  $I_{ON}/I_{OFF}$  de  $10^3$  para um tempo de retenção de 1000 ciclos [14]. Zang *et al.* obtiveram uma razão  $J_{ON}/J_{OFF}$  de  $10^4$  para um tempo de retenção 10000 s (Figura 8 (d)) [20]. As elevadas razões  $I_{ON}/I_{OFF}$  e  $J_{ON}/J_{OFF}$  desses trabalhos, que caracterizamos como os elevados *offsets* de histerese elétrica já vistos nas Figuras (a-d) e também agora nas Figuras 8 (a-d), revelam as primeiras características que permitem que os respectivos materiais possam ser aplicados em dispositivos de memórias WORM. Os trabalhos descritos acima representam uma pequena parcela da vasta literatura já publicada sobre memórias.

A Tabela 1 sumariza os resultados de uma série de estudos realizados sobre memórias orgânicas. São destacados os valores das razões das correntes  $I_{ON}/I_{OFF}$ , razões das densidades de correntes  $J_{ON}/J_{OFF}$ , tensão de transição  $V_T$ , densidade de *bits*, o tempo de gravação, geometria, polímero, nanopartículas e arquitetura.

Tabela 1 : Estudos das propriedades de memórias orgânicas fabricadas com estruturas de carbono.

Ref.	Matriz	Concentrações (% em peso)	Forma do dispositivo	Espessura do filme	Dimensões do eletrodo: Área e espessura	Densidade de bits (bits/cm <sup>3</sup> )	I <sub>on</sub> /I <sub>off</sub>	J <sub>on</sub> /J <sub>off</sub>	Tensão de transição	Tempo de gravação
[15]	PEDOT:PSS	0,0005%; 0,001% 0,002%; 0,005% 0,010%	ITO/PEDOT:PSS+ NTCPM/Al	80-100nm	2mm <sup>2</sup> 100nm	1,3.10 <sup>6</sup>	10 <sup>5</sup>	-	0,1V a 0,6V	-
[10]	PVP	5%; 10%; 15%	Al/PVP+PMF+E/C/Au	300nm	2mm <sup>2</sup> 100nm	8,3.10 <sup>5</sup>	-	10 <sup>7</sup>		10μs
[19]	PVP	0,05%; 0,10%; 0,20%; 0,05%; 1%	Al/PVP+ NTCPM/Al	-	4mm <sup>2</sup>	-	10 <sup>4</sup> ; 10 <sup>6</sup> , 10 <sup>5</sup> ; 10 <sup>5</sup> ; 10 <sup>3</sup>	-	3,5V a 4V	-
[20]	PVK	0,2%; 0,5%; 2%; 4%; 6%	ITO/PVK+C/Al	250nm	0,2mm <sup>2</sup> 50nm	8,3.10 <sup>7</sup>		- 10 <sup>4</sup> ; 10 <sup>2</sup>	1,7V a 2,5V	-
[31]	P3HT	3,3%; 33%	ITO/ P3HT+ NTCPM/Al	70nm	2mm <sup>2</sup>	-	10 <sup>2</sup>	-		
[17]	PVP+ PMF	5%; 10%; 15%; 20%	Al/PVP+PMF+E/C/Al Al/PVP+PMF+E/C/Au	300nm 450nm	4mm <sup>2</sup> 100nm	2,1.10 <sup>5</sup>	-	10 <sup>8</sup>	2V a 4V	2μs
[21]	PS-PPP	0,2%; 0,5%; 1%; 4%; 7%; 10%	Al/PS-PPP+ NTCPM/Al	150nm	100μm <sup>2</sup> 150nm	3,3.10 <sup>8</sup>	10 <sup>3</sup>	-		
[18]	PVP	0,5%; 1%, 2%, 10%	Al/PVP+OG/Al	450 nm	4mm <sup>2</sup> 100nm	1,1.10 <sup>5</sup>	-	10 <sup>4</sup> ; 10 <sup>5</sup> ; 10 <sup>5</sup> ; 10 <sup>6</sup>	3,8V a 4V	700ns
[33]	FI2TPN	0,1%; 0,5%; 1%; 2%; 5% 10%	ITO/PI2TPN+ NTCPM/Al	50nm	150μm <sup>2</sup> 500nm	8,1.10 <sup>7</sup>	-	10 <sup>3</sup>		
[14]	PEDOT:PSS	0,015%; 0,030%; 0,070%	Al/PEDOT:PSS+E/C/Al		6mm <sup>2</sup> 50nm	-	10 <sup>3</sup>	-	2,5V	-
[82]	PU	0%; 0,2%; 1; 2%	ITO/PU+NTCPM/Al	150nm			10 <sup>4</sup>		-1,25V	
[83]		90%	ITO/NTCPM/Al	150nm			10 <sup>2</sup>		12,3V	10μs
[26]	PS	100%	ITO/PS/G/PS/Al				10 <sup>4</sup>		3,2V	

Analisando a Tabela 1 é possível ver que existem vários materiais poliméricos como PVK (*Poli (N-vinilcarbazol)*), PVP (*Polyvinylpyrrolidone*), PEDOT:PSS (*Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Polystyrene sulfonate*), P3HT (*Poly(3-hexylthiophene)*), PS:PPP (*Polystyrene:Poly(p-phenylene)*), F12TPN (*Poly-9,9-didodecylfluorene and 4-triphenylamino-2,6-bis(phenyl)pyridine*) que podem ser usados em memórias. No entanto, o uso de nanocompósitos baseados em matriz de resina epóxi e nanoestruturas de carbono é inexistente na literatura.

#### 1.4 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Nanocompósitos são materiais que podem ser formados por dois ou mais constituintes diferentes. Os constituintes, também chamados de fases, quando misturados resultam num material com propriedades distintas das dos constituintes. Um exemplo seria transformar um isolante em um condutor elétrico ao ponto deste apresentar biestabilidade elétrica quando inserido entre eletrodos metálicos. A fase chamada *matriz* é geralmente constituída de um material polimérico e está presente em maior quantidade, sendo responsável pela transferência das propriedades. Já a fase chamada *reforço ou dispersa* é distribuída na matriz e geralmente é mais condutora, rígida ou resistente. A fase *dispersa* constituída de partículas de dimensões menores que 100 nm costuma estar presente em proporções de 0,1 a 10% [34], [35], mas há também os casos em que a concentração é muito menor, como já citados.

Materiais poliméricos são frequentemente usados na fabricação de nanocompósitos. Dentre estes, a resina epóxi, à base de DGEBA (*Bisphenol A diglycidyl ether*), produzida a partir de oligômeros de baixa massa molecular obtidos por meio de reações entre epiclоридrina e bisfenol A, se mostra atraente para a fabricação de memórias orgânicas. Devido à sua boa estabilidade térmica, flexibilidade, resistência mecânica, capacidade de isolamento elétrico, versatilidade de processamento e à possibilidade do controle da viscosidade, são vastamente utilizadas nos setores tecnológicos automotivo, eletrônico e aeroespacial. As características apresentadas por esses materiais são resultados do processo de polimerização ou cura, no qual a resina de baixa massa molecular é transformada em um polímero de alta massa molecular, devido à formação de ligações cruzadas [36].

O emprego de um polímero para uso em memórias demanda, como requisito principal, que ele seja um bom isolante. Nesse sentido, a Tabela 2 mostra a condutividade à temperatura ambiente de alguns polímeros usados para fabricação de memórias, em comparação com a resina epóxi, para a qual constata-se elevada resistividade (baixíssima condutividade, da ordem de  $2,3 \times 10^{-9}$  S/m), que chega a superar os outros polímeros como PVP e PVK. A baixa

condutividade significa, entre outras coisas, um menor consumo de energia na prática. A flexibilidade mecânica da resina epóxi, característica também de outros polímeros, permite confeccionar dispositivos flexíveis, fato que vem chamando atenção em aplicações em dispositivos portáteis. Além disso, por ter uma boa resistência aos fatores ambientes, é usada no encapsulamento dos dispositivos.

O aspecto tecnológico da produção de memórias WORM com resina epóxi também apresenta uma versatilidade que a iguala a outros polímeros: considerando a necessidade de se produzir filmes finos, sua viscosidade pode ser bastante modificada com a adição de um solvente, a acetona, que por seu baixo ponto de ebulição ( $56^{\circ}\text{C}$ ), pode ser facilmente removida da resina quando necessário.

**Tabela 1:** Quadro comparativo das propriedades tecnologicamente significativas de algumas matrizes poliméricas empregadas por outros autores e da resina epóxi. Os preços das matrizes poliméricas foram cotados *on line* junto à companhia Sigma Aldrich (<http://www.sigmaaldrich.com>) em 02/10/2015.

Material	EPOXI	PVP	PVK	P3HT
Temperatura de degradação ( $^{\circ}\text{C}$ )	290 [37]	400 [38]	380 [39]	420 [40]
Condutividade elétrica (S/m)	$2.3 \cdot 10^{-9}$ [41]	$7.4 \cdot 10^{-6}$ [42]	$1.10^{-8}$ [43]	$2.9 \cdot 10^{-5}$ [40]
Solvente no processamento	Acetona	Água	Benzeno, Tolueno	Acetona
Custo por g (R\$)	0,05 - 0,92	0,38 - 5,18	4,11 – 71,00	1759,00 – 4459,00

A vantagem dessas características leva assim a considerar tal resina como uma alternativa para a produção de dispositivos orgânicos eletrônicos, em especial memórias.

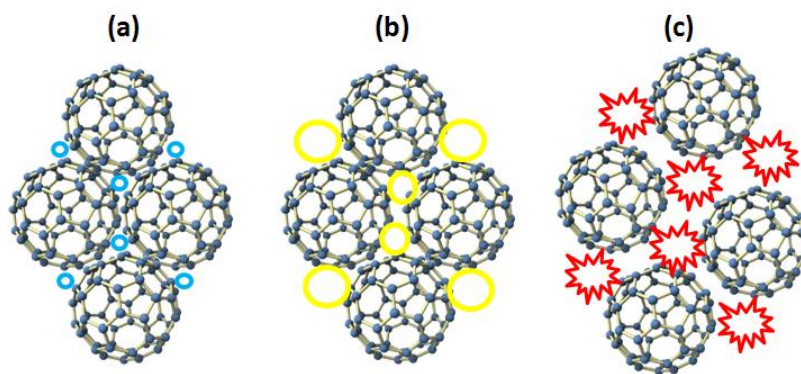
Uma característica interessante das nanopartículas de carbono é sua capacidade de transportar densidades de corrente elétrica de até  $10^9 \text{ A/cm}^2$  [44] dependendo do tipo de estrutura e geometria. Quando incorporadas a uma matriz isolante como a resina epóxi, modificam a condutividade dessa matriz conforme a concentração das nanopartículas. Assim, mesmo um material isolante sem propriedades de biestabilidade pode ser dopado com estruturas de carbono de modo a se tornar condutor e até a se tornar biestável. Ressaltamos que, para aplicação comercial em dispositivos, convém o emprego de filmes finos que atingem espessuras micro ou nanométricas, em razão do que o emprego de nanocompósitos com partículas relativamente grandes não é apropriado.

Nos nanocompósitos que contém estruturas de carbono, a dificuldade de se alcançar uma dispersão uniforme ocorre devido às forças de Van der Waals que provocam a atração entre as partículas [45]. Essa atração pode resultar em aglomerados no interior da matriz com dimensões maiores que as dimensões de uma única estrutura [34]. Isso dificulta construir filmes com dimensões nanométricas. Além disso, a existência de aglomerados pode dificultar

a reprodutibilidade das medidas elétricas. Para evitar esse problema, uma técnica frequentemente usada para efetuar dispersão de nanopartículas é a dispersão por ultrassom. As fontes de ultrassom comuns são capazes de gerar ondas sonoras com frequências no intervalo de 20 kHz a 10 MHz, cuja escolha é definida pela finalidade. Assim, equipamentos que atuam no intervalo de 20 kHz a 2 MHz são usados para estudos não destrutivos, e os que atuam em intervalos de 5 MHz a 10 MHz são usados para estudos destrutivos. Tais equipamentos podem ser encontrados na forma de banhos ultrassônicos, nos quais as amostras são imersas em um solvente dentro de cubas que são postas a vibrar, ou na forma de ponteira vibrante a qual é posta para vibrar imersa no material.

A dispersão por ondas de ultrassom é baseada no processo de criar, aumentar e implodir cavidades de vapor, processo também chamado de cavitação. Quando um fluido é irradiado com ultrassom, sofre ciclos rápidos de compressão e expansão. Durante a compressão, a distância média entre as moléculas diminui e a pressão aumenta, enquanto que, durante a rarefação, a distância entre as moléculas aumenta e a pressão diminui resultando na criação de bolhas de vapor ou cavidades com vácuo. Na etapa seguinte de compressão, o vapor não retorna completamente ao estado líquido. Quando o líquido é submetido novamente ao processo de expansão na descompressão seguinte, sofre evaporação, resultando num aumento efetivo da cavidade. Ciclos periódicos de compressão e expansão causam aumento do tamanho da cavidade até atingir o equilíbrio que está relacionado com a frequência de ressonância da bolha. No entanto, o campo acústico experimentado pelas bolhas não é estável devido à interferência de outras bolhas. Como resultado, algumas bolhas se tornam instáveis e colapsam violentamente, liberando grande quantidade de energia num curto período de tempo [46].

As cavidades de gases podem já estar presentes nas interfaces de aglomerados de nanopartículas sólidas como é o caso dos aglomerados de EC representados na Figura 9 (a). Assim, nas etapas de compressão e expansão essas cavidades também aumentam seu tamanho até implodir, conforme mostra a Figura 9 (b).



**Figura 9:** Representação do processo de dispersão de esferas de carbono (EC). Bolhas de gases retidos nas extremidades dos aglomerados de EC (a) sofrem expansão devido ao fenômeno de cavitação. (b) Como consequência, ocorre uma implosão das bolhas, as quais separam os EC (c).

A energia liberada pela implosão da bolha acelera o líquido contra as paredes das EC, e como consequência dessa colisão os aglomerados são dispersos representado pela Figura 9 (c).

## 1.5 OBJETIVOS DE ESTUDO

Em face da exposição feita acima, acredita-se estar justificado o tema do presente trabalho, uma vez que inexistem na literatura estudos do emprego de nanocompósito com matriz epóxi destinado a fabricação de memórias. Nossa ênfase no uso da resina epóxi em lugar de outros polímeros como os destacados na Tabela 1, se baseia não só em suas propriedades que se igualam ou superam as propriedades de outros polímeros e seu custo e facilidade de processamento, como também o fato dessa resina ser empregada no encapsulamento de dispositivos, de modo que se pode pensar na produção de dispositivos em tecnologia integrada e simplificada com base em apenas um polímero. Essa tecnologia já definimos ao final da Introdução deste trabalho, designando-a pela sigla “AW1” (*All With One*).

Os objetivos gerais deste trabalho são os seguintes:

1) Caracterizar a dispersão das seguintes nanoestruturas de carbono em nanocompósitos de resina epóxi: nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM), nanoestruturas de grafeno (G) e nanoesferas de carbono (EC) por meio de medidas ópticas e morfológicas;

2) Estudar o comportamento elétrico dos nanocompósitos com auxílio de curvas de corrente em função da tensão ( $I \times V$ ), e também com respeito a outros parâmetros como o tipo e a concentração de nanopartículas, os tempos de gravação e leitura de dados.



3) Investigar a possibilidade de se obter biestabilidade elétrica em dispositivos de estrutura MIM (Metal-Isolante-Metal), sendo “I” a camada isolante constituída pelo nanocompósito descrito no item 1 acima – condição essencial para que o dispositivo desempenhe a função de memória.

4) Otimizar o processo de fabricação dos dispositivos no que diz respeito às suas características elétricas em prol de rapidez de leitura e gravação, rendimento da produção em série, resistência à temperatura ambiente e durabilidade dos *bits* gravados – condições importantes para a aplicação comercial.

## **CAPÍTULO 2**

# **MATERIAIS E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO**

## **2 MATERIAIS E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO**

### **2.1 NANOESTRUTURAS DE CARBONO**

Para produzir as amostras dos dispositivos de memória, foram fabricados e testados três tipos de nanocompósitos, cada um contendo uma nanoestrutura de carbono diferente. Foram testados nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM), grafeno (G) e esferas de carbono (EC) dispersos em resina epóxi. Definições e especificações desses materiais são apresentadas a seguir.

#### **2.1.1 Nanotubos de carbono**

Nanotubos de carbono (NTC) são estruturas cilíndricas formadas por átomos de carbono, possuindo diâmetros da ordem de nanômetros e comprimentos da ordem de micrometros. Sua estrutura pode ser entendida como uma folha de grafeno enrolada formando um tubo que pode possuir extremidades abertas ou fechadas por uma estrutura semi esférica semelhante à estrutura dos fulerenos. Essa estrutura tubular foi descoberta por Sumio Iijima em 1991 quando realizava sínteses para obtenção de fulerenos [47]. Durante esse trabalho, Iijima descobriu que os átomos de carbonos podiam também se organizar em tubos cilíndricos e concêntricos denominados por ele de buckytubes que, mais tarde, foram chamados de nanotubos de carbono. De acordo com o número de camadas, os NTC podem ser classificados em dois tipos, os nanotubos de carbono de paredes múltiplas, formados por dois ou mais (2-20) tubos concêntricos separados por uma distância de 0,34 nm, e os nanotubos de parede simples (NTCPS), formados por uma única folha de grafeno enrolada na forma de tubo [48]. Os NTC usados nessa pesquisa são constituídos de paredes múltiplas, produzidos pela CNT Company Ltd (Incheon, Coréia) pelo método de deposição química de vapor, comercializados sob o nome comercial CT-100. Possuem temperatura de fusão entre 3625 e 3697 °C e densidade de 2,1 g/cm<sup>3</sup> a 25 °C. Essa amostra foi fornecida pela Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC).

#### **2.1.2 Estruturas de grafeno**

Grafeno é o nome que se dá a uma única camada de átomos de carbono, no estado de hibridização sp<sup>2</sup>, que se apresentam estruturados na forma de hexágonos. O grafeno pode ser obtido pela esfoliação mecânica do grafite que é composto por várias folhas de grafeno empilhadas e ligadas umas às outras por interações de Van der Waals. Apesar de já se ter o conhecimento teórico de sua existência, foi somente em 2004 que Geim e Novoselov

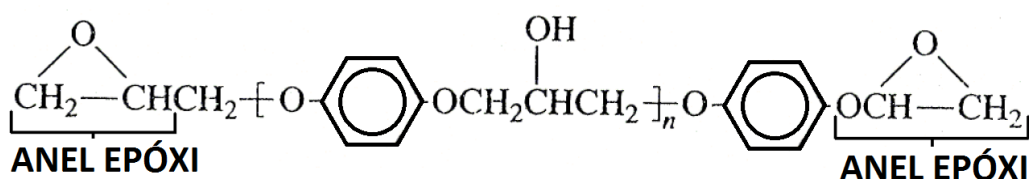
observaram essa estrutura pela primeira vez [49]. Contudo, atualmente esse material já está disponível em escala comercial como os usados nesse estudo que foram adquiridos da Strem Chemicals®. Segundo dados do fabricante, possuem espessura média de 5-10 nm e tamanhos de até  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ . Essa amostra foi fornecida pela UDESC.

### 2.1.3 Nanoesferas de carbono

As esferas de carbono utilizadas nesse estudo são formadas por várias estruturas esféricas concêntricas que lembram a estrutura de cascas de uma cebola. O diâmetro médio das esferas usadas neste trabalho é de  $124 \pm 13$  nm, o que permite construir dispositivo finos na ordem de nanômetros, característica que pode resultar no aumento da densidade de informação contidas em um mesmo volume. As esferas de carbono foram sintetizadas no *Centre of Excellence in Strong Materials, University of the Witwatersrand, Johannesburg*, África do Sul, pelo Doutor Messai Adenew Mamo. As esferas foram sintetizadas seguindo um método reportado por Jin e colaboradores [50] no qual um fluxo contínuo de acetileno em gás (30 mL/min), e outro de argônio (240 mL/min), passaram por um tubo de quartzo disposto verticalmente e inserido em um forno a temperatura 900 °C durante a 10 minutos.

## 2.2 RESINA EPÓXI

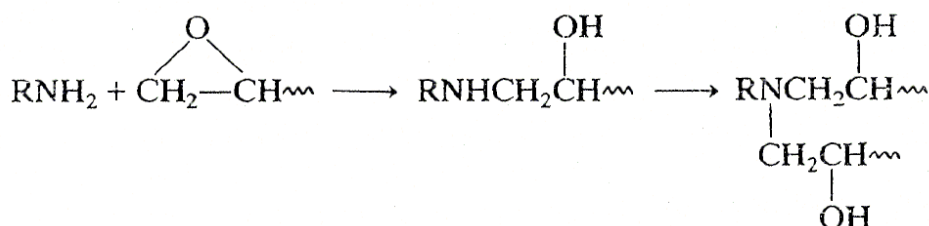
A resina epóxi usada nesse estudo é um polímero a base de diglicidil éter do bisfenol A na forma de um líquido viscoso, produzidas a partir de oligômeros de baixa massa molecular obtidos por meio de reações entre epicloridrina e bisfenol A. Sua versatilidade e excelentes propriedades mecânicas, tais como alta resistência a compressão e a tração, ótima estabilidade química e boa resistência a solventes, são as principais características desse material. No processo de polimerização ou cura, a resina de baixa massa molecular é transformada em um polímero de alta massa molecular, após à formação de ligações cruzadas [51]. A resina epóxi pode ser curada por aminas, anidridos e isocianatos. A Figura 10 mostra a estrutura química do oligômero do DGEBA.



**Figura 10:** Estrutura química do oligômero do diglicidil éter de bisfenol A.

Durante o processo de cura de uma resina DGEBA, os grupos amínicos do agente de cura interagem com os anéis epoxídicos tensionados, causando o rompimento da ligação covalente entre os átomos de oxigênio e carbono, que por sua vez se ligam covalentemente com o átomo de nitrogênio presente no agente de cura. Essa reação gera elevada densidade de ligações cruzadas, solidificando o polímero [52].

A matriz polimérica usada para fabricação das amostras foi a resina epóxi Araldite® GY 251, produzida pela *Huntsman Corporation*, baseada em DGEBA. Tem densidade de  $1,12 \text{ g/cm}^3$  a  $25^\circ\text{C}$  e apresenta um estado líquido com viscosidade entre 1350 a 1850 mPa.s a  $25^\circ\text{C}$ . Essa amostra também foi fornecida pela UDESC. A Figura 11 mostra uma molécula do agente de cura usado para reticular a resina. O reticulador usado nesse estudo foi o Aradur® HY 956 que é uma poliamida alifática, também produzida pela Huntsman Co., com densidade de  $1,02 \text{ g/cm}^3$  a  $25^\circ\text{C}$  e viscosidade entre 800 a 1200 mPa.s a  $25^\circ\text{C}$ . A estequiometria recomendada pelo fabricante é de 5 partes de resina para uma parte de agente de cura [53].



**Figura 11:** Estrutura química do agente de cura usado para polimerização da resina epóxi.

As propriedades elétricas e aplicações dessa resina com estruturas de carbono já vem sendo estudadas previamente [54], [55], mas é neste trabalho que são reportados os primeiros estudos desse material destinados a aplicação em dispositivos de memórias orgânicas descrevendo suas vantagens em relação a outros materiais.

### 2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As técnicas usadas para caracterizar as amostras foram microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, perfilometria, espectroscopia Raman e medidas elétricas como corrente em função da tensão, corrente em função do tempo, corrente em função da temperatura.

### 2.3.1 Microscopia óptica e estabilidade das nanopartículas

Para avaliar a qualidade da dispersão nas suspensões contendo NTCPM, G e EC dispersos em acetona, essas suspensões foram fotografadas, após o término de banho de ultrassom. A inspeção visual dessas suspensões já permitiu selecionar a suspensões que apresentou maior estabilidade e qualidade de dispersão que foi comprovada mais tarde pela microscopia óptica dos filmes dos nanocompósitos já polimerizados. Para caracterizar a morfologia dos filmes fabricados com NTCPM, G e EC na matriz epóxi foi usada a técnica de microscopia de luz transmitida com aumento de 100, 500 e 1000 vezes. As micrografias foram realizadas por meio de um microscópio Olympus, modelo BX51TRF. Cada amostra foi curada sobre uma lâmina de vidro.

### 2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento versátil e frequentemente usado para a análise microestrutural de sólidos. Tem uma elevada profundidade de foco, o que resulta em imagens com aparência tridimensional. Possibilita ainda combinar a análise microestrutural com a química usando fótons com energia na faixa dos raios X. Esse aparelho é formado basicamente de um canhão de elétrons, um sistema de lentes magnéticas, uma unidade de varredura, uma câmara para a amostra, um sistema de detectores e um sistema de visualização da imagem. Seu funcionamento se dá pela produção de um feixe de elétrons gerado pelo canhão de elétrons que é incidido sobre a amostra. Durante o percurso, o feixe de elétrons é defletido por lentes eletromagnéticas, com a finalidade de produzir um feixe convergente de pequeno diâmetro. O feixe é acelerado de modo a adquirir energia suficiente para incidir sobre a amostra e ser espalhado, para então ser captado pelos detectores e convertidos em uma imagem por um computador. Em uma medida de microscopia eletrônica de varredura (MEV), os sinais responsáveis pela formação da imagem são gerados por elétrons secundários ou por elétrons retro-espalhados. Durante a medida, o feixe de elétrons primários produzido pelo canhão varre a amostra e os elétrons espalhados vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Em resumo, os elétrons secundários fornecem imagem da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retro espalhados fornecem imagem característica de variação de composição [56],[57]. A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica eficiente para fazer uma inspeção na qualidade da dispersão dos nanocompósitos, sendo frequentemente adotada na literatura [54], [22], [58]. As medidas de MEV foram realizadas sobre os três tipos de nanopartículas individualmente, depositadas diretamente no *stub* (porta-amostra do

equipamento). Também foram realizadas medidas sobre fraturas de pedaços de três nanocompósitos, cada um contendo um dos três tipos de nanoestruturas.

A caracterização da morfologia e da dispersão das nanopartículas na matriz epóxi foi realizada com o microscópio eletrônico de varredura modelo Quanta FEG (*Field Emission Gun*) 450 fabricado pela FEI, do Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR.

### 2.3.3 Espectroscopia Raman

Quando a luz atinge a amostra ela pode ser espalhada com mesma energia ou com energia diferente da luz incidente. Quando a luz é espalhada com a mesma energia, o fenômeno é chamado de espalhamento elástico e não revela características interessantes sobre a amostra. Já quando a luz é espalhada com energia diferente da incidente, o fenômeno é chamado de espalhamento inelástico e revela várias informações sobre a amostra. A técnica possibilita obter informações importantes sobre a estrutura química do material a partir dessa diferença de energia. A diferença de energia entre a luz incidente e a luz espalhada elasticamente é corresponde à energia com que os átomos presentes na amostra irradiada estão vibrando. Como resultado, a partir da frequência de vibração podemos descobrir características das ligações, como a geometria molecular e tipos de substâncias químicas. Na prática não há somente um tipo de vibração, já que na maioria dos casos as substâncias químicas presentes nas amostras são complexas. Assim, a radiação espalhada inelasticamente é constituída por um número grande de diferentes frequências resultantes, as quais podem ser medidas, separadas e representadas em um gráfico de intensidade da radiação espalhada em função de sua energia. O gráfico é expresso em unidades de número de onda (expressa em  $\text{cm}^{-1}$ ) e chamado de espectro Raman. Cada substância química possui um espectro característico permitindo sua identificação [59], [60], [61].

A técnica de espectroscopia Raman foi utilizada nesse estudo para verificar e comprovar que as nanopartículas usadas para confecção dos dispositivos de memória são constituídas de átomos de carbono. As medidas foram realizadas com a incidência do laser diretamente sobre as amostras. Utilizou-se um laser de comprimento de onda de 633 nm, com potência de 1,20 mW do equipamento Witec Alpha 300R do CME – UFPR.

### 2.3.4 Perfilometria

A técnica de perfilometria se baseia em acompanhar o movimento vertical de uma agulha deslizante (na horizontal) sobre a superfície da amostra. O curso da agulha é acompanhado com respeito a uma referência, com o que se obtém um gráfico da espessura em

função da posição. A medida da espessura dos filmes foi realizada utilizando o equipamento Dektak XT da Bruker, do laboratório do Grupo de Dispositivos Orgânicos Opto eletrônicos, coordenado pelo prof. Dr. Ivo A. Hümmelgen. As medidas dos filmes obtidos por *spin coating* foram realizadas diretamente, colocando a amostra no equipamento e tomando como referência o substrato de vidro.

A técnica de perfilometria também foi usada para mapear parte da superfície da camada ativa de uma amostra. Uma área de 4 mm<sup>2</sup> foi analisada após a deposição da camada ativa por *spin coating*. A imagem foi construída com 500 varreduras com um passo de 4 µm/s. Essa técnica de mapeamento da superfície pode ser usada para investigar a regularidade das superfícies dos dispositivos. Já que essa regularidade é muito importante para a confecção de arquiteturas com camadas sobrepostas necessárias para fabricar dispositivos em três dimensões. As dimensões dos vales e picos detectadas nas medidas são dependentes da dimensão da ponta de prova. Nessas medidas a ponta de prova possuía o diâmetro de 2 µm e foi ajustada com uma força de 30 mN.

### **2.3.5 Medidas elétricas de corrente em função da tensão, e outros parâmetros**

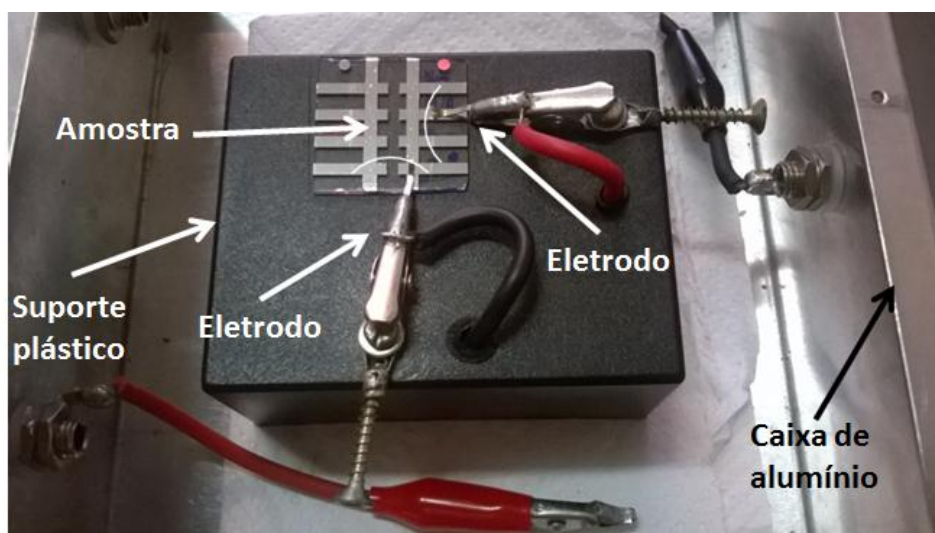
Considerando as memórias como dispositivos eletrônicos, a caracterização elétrica foi a principal técnica usada nesse estudo. As medidas realizadas nos dispositivos foram predominantemente curvas de corrente em função da tensão, do tempo, da temperatura, da concentração das estruturas de carbono e da espessura das amostras. A principal medida realizada nos dispositivos foi a varredura de corrente por tensão, pois essa medida revela o comportamento de biestabilidade dos dispositivos. Além disso, essa medida caracteriza a tensão de gravação e corrente do estado *ON* e *OFF*. Esses parâmetros foram caracterizados em função da concentração das estruturas de carbono e em função da espessura dos dispositivos. A varredura foi realizada para três ciclos, nos quais a tensão limite foi de 5 V, fundamentada no fato que dispositivos eletrônicos digitais dificilmente excedem esse valor. Essas medidas foram realizadas com uma SMU (*Source-Measurement Unit*) da Keithley, modelo 2400. Após verificar o valor da tensão de transição, foi feito um estudo para se determinar o tempo mínimo necessário para consolidar a transição do estado *OFF* para o estado *ON*. Esse tempo está relacionado com a velocidade de escrita da memória. Tais medidas foram realizadas com o gerador de funções Agilent modelo 33220A-20MHz e monitoradas com o osciloscópio Agilent modelo DSO6104A. Na sequência, foi realizado o teste para verificar a estabilidade dos dados gravados no dispositivo. Neste teste, o dispositivo foi submetido a uma série de pulsos de 2 V para os quais foi monitorado a corrente elétrica



durante 24 horas realizado com a SMU. E, ao final, foi analisado o comportamento da corrente elétrica tanto no estado *ON* quanto no estado *OFF* em função da temperatura, a fim de verificar se o dispositivo pode operar em condições de variação de temperatura. Para esse teste as amostras foram condicionadas em um criostato modelo Janis, modelo CCS-400H/204. Algumas informações complementares sobre cada medida serão descritas na sessão dos resultados.

As medidas de corrente ( $I$ ) por tensão ( $V$ ) foram realizadas com o auxílio de um porta amostras para medidas elétricas construído para esse fim (*ad hoc*), conforme mostrado na Figura 12. O aparato é composto por uma base em plástico na qual foram fixados os dois contatos elétricos, com hastes maleáveis soldadas nas pontas de garras tipo jacaré móveis, permitindo assim um amplo deslocamento para a fixação sobre os eletrodos da amostra tanto na vertical quanto na horizontal.

Esses contatos móveis permitem selecionar facilmente as amostras a serem medidas sem danificar a camada de alumínio depositada sobre o substrato. Na ponta das garras tipo jacaré, foram soldados laminas metálicas as quais ficaram em contato com os eletrodos dos dispositivos. Durante a medida, todo o aparato ficou contido no interior de uma caixa de alumínio para minimizar possíveis interferências eletromagnéticas.



**Figura 12:** Foto do porta amostras construído para a realização das medidas elétricas. Os contatos móveis permitem selecionar facilmente as células.

As medidas foram coletadas através de um sistema de automação via computador, controlado por um aplicativo escrito em linguagem LabView. A conexão entre computador e a SMU foi estabelecida através de uma porta GPIB-USB.

## **CAPÍTULO 3**

### **PARTE EXPERIMENTAL**

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo faz-se a descrição dos ensaios preliminares que serviram de base e direcionaram este estudo na fabricação dos dispositivos de memória. Na sequência, também são descritos os métodos de preparo dos nanocompósitos e as estratégias usadas para melhorar o grau de dispersão. Ao final do capítulo, são apresentadas as técnicas de fabricação dos dispositivos de memórias.

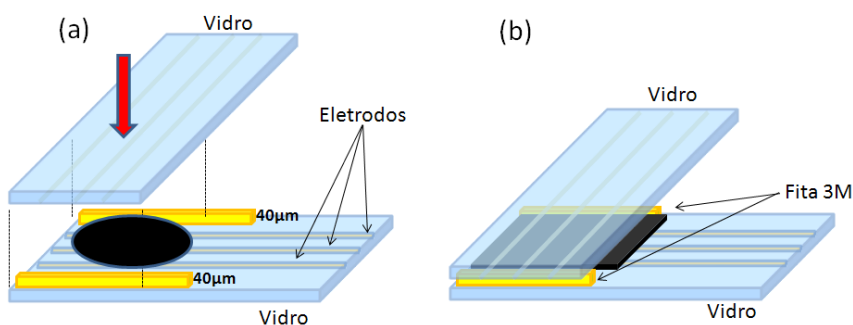
#### 3.1 ESTUDOS PRELIMINARES

Tendo em vista desenvolver um processo simples e de baixo custo, optou-se por usar o mínimo de materiais possíveis para a fabricação dos dispositivos de memória funcionais, bem como desenvolver uma metodologia simplificada. Diante disso, os materiais com os quais esse estudo foi iniciado foram os NTCPM, monômeros de resina epóxi GY 251 e agente reticulador aradur HY 956. A iniciativa para o estudo desses materiais, aplicando-os na fabricação de memórias, foi motivado por outro estudo sobre esse nanocompósito realizado anteriormente [55]. Nessa pesquisa preliminar, foi observado que o nanocompósito de resina epóxi e nanotubos de carbono apresentou um incremento de até três ordens de grandeza na corrente elétrica quando submetido a um campo elétrico uniforme durante a cura da resina. Ao nosso entender, esse comportamento sugere que esse material poderia ser aplicado a memórias orgânicas.

O estudo da preparação das amostras foi iniciado experimentando duas técnicas, a fim de se obter filmes finos e com superfície homogênea. Os primeiros testes com a resina pura foram realizados espalhando o material por centrifugação (*spin coating*), com rotações de 1000, 2000, 3000 e 4000 rotações por minuto (rpm) com tempos de 10, 20 30, 40 e 50 s e volumes de 100, 200, 300 e 400  $\mu\text{L}$ . Para isso, a resina foi misturada ao agente de cura e na sequência, homogeneizada por cinco minutos manualmente. Logo em seguida, foram realizados vários testes por centrifugação usando os parâmetros descritos anteriormente. A resina foi depositada sobre uma placa de vidro de dimensões de 2,5 x 2,5  $\text{cm}^2$  e submetida ao processo de *spin coating* e na sequência, armazenado em estufa a 100 °C por 1 h. Verificou-se que, para rotações baixas e tempos pequenos, o filme ficou com superfície mais homogênea quando comparado com os outros parâmetros. No entanto, esse procedimento resultou em uma espessura de cerca de 90  $\mu\text{m}$ . Já para rotações altas e tempos longos, os filmes apresentaram espessuras menores que 90  $\mu\text{m}$ , mas com superfícies não homogêneas. Devido à alta viscosidade da resina epóxi (1350 a 1850 mPa.s a 25 °C), as camadas superiores das amostras apresentavam velocidades de escoamento superiores às camadas de resina inferiores,

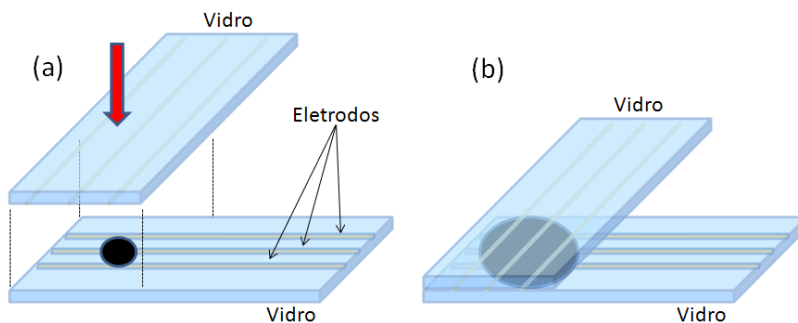
o que resultou em sobreposição de camadas formando filmes não homogêneos. Usando essa técnica, após várias tentativas, os melhores filmes foram obtidos com espessuras de 60  $\mu\text{m}$ , o que não foi adequado para aplicações em memória por estas necessitarem de espessuras da ordem de nanômetros [6], [15]. Por esse motivo, optou-se por experimentar outra técnica de fabricação que permitisse reduzir a espessura dos filmes mantendo uma superfície homogênea.

Com objetivo de reduzir as espessuras dos filmes, foi experimentado comprimir a resina epóxi entre laminas de vidro dispostas paralelamente. Nessa técnica a resina epóxi foi comprimida entre placas de vidro, espaçadas pelas distâncias de 40  $\mu\text{m}$  ou 10  $\mu\text{m}$ . No caso dos filmes de 40  $\mu\text{m}$ , foram fabricadas duas lâminas de vidro já com eletrodos de alumínio depositados por evaporação. Em uma das lâminas foi colado duas tiras de fitas adesivas da marca 3M nas extremidades (com espessura de 40  $\mu\text{m}$ ) sendo usados como espaçadores (Figura 13 (a)). Na sequência, 100  $\mu\text{m}$  de resina com endurecedor foi depositada sobre essa lâmina e foi utilizada a outra lâmina para comprimir o material. As lâminas de vidro foram aproximadas de modo que os eletrodos ficassem cruzados, formando células de 2x2 mm<sup>2</sup> (Figura 13 (b)).



**Figura 13:** Esquema de montagem dos dispositivos de memória fabricado entre placas paralelas espaçadas 40  $\mu\text{m}$ .

Para obter filmes ainda mais finos, uma alternativa adotada foi retirar os espaçadores entre as lâminas, resultando em filmes com espessuras de 10  $\mu\text{m}$  (Figura 14 (a) e (b)).



**Figura 14:** Esquema de montagem dos dispositivos de memória fabricado entre placas paralelas espaçadas 10  $\mu\text{m}$ .

Alguns testes preliminares com amostras contendo NTCPM mostraram que para a espessura de 10  $\mu\text{m}$  o material já demonstrou possível comportamento biestável. Essa técnica resultou em filmes com superfícies suficientemente regulares e homogêneas limitadas pela regularidade das lâminas de vidro. Contudo, a necessidade de minimizar o tamanho dos dispositivos tornou essa espessura não viável para aplicação em memórias. Além disso, a geometria composta por duas placas paralelas impede a criação de arquiteturas em 3 dimensões, o que diminui a capacidade de incrementar a densidade de dados dos dispositivos.

Diante dessas dificuldades, optou-se em acrescentar mais um material nesse estudo, um solvente para reduzir a viscosidade da resina epóxi para fabricar filmes mais finos. Dentre alguns solventes estudados, optou-se por usar acetona, pois esse solvente é frequentemente citado na literatura para esse fim [37]. Contudo, a adição de solventes altera o processo de reticulação da resina. Quando o agente de cura é adicionado aos monômeros da resina epóxi as reações químicas quebram os anéis epóxi dos monômeros possibilitando que estes se unam uns com os outros formando uma grande rede polimérica. Consequentemente, o material se transforma de uma solução viscosa para um sólido rígido. No entanto, a incorporação de acetona modifica a dinâmica de reticulação da resina podendo impedir a cura ou resultar em uma cura parcial do material.

Apesar deste problema no processo de cura da resina, mas motivados pela necessidade de reduzir a viscosidade do material, cinco quantidades de acetona foram usadas para diluir uma massa de resina epóxi já com endurecedor. Para uma massa fixa de 10 g de resina foram adicionados 2,5; 5; 10; 15 e 20 g representando respectivamente 25, 50, 100, 150, 200% em massa de acetona. As soluções foram deixadas em frascos fechados a temperatura ambiente de cerca de  $25 \pm 5$  °C para, em seguida, serem submetidas ao processo de *spin coating*.

Com as amostras preparadas e diluídas em acetona novos testes de fabricação de filmes foram realizados com rotações de 1000, 2000, 3000 e 4000 rpm com tempos de 10, 20, 30, 40 e 50 s e volumes de 100, 200, 300 e 400  $\mu\text{L}$ . Mesmo obtendo filmes finos na ordem de micrômetros devido à baixa viscosidade da resina, os filmes ainda apresentavam superfície irregular, agora causada pela alta concentração de acetona, que gerou uma alta taxa de evaporação do solvente deixando cavidades circulares no filme logo após o processo de *spin coating*. A fim de reduzir a taxa de evaporação do solvente, um anteparo foi colocado a 2 mm acima das lâminas de vidro durante as rotações, o que resultou em filmes mais homogêneos quando comparados aos testes anteriores. Os filmes mais homogêneos foram obtidos submetendo as amostras a rotações de 3000 e 4000 rpm durante 10 s, mas ainda inaceitáveis para produção de memórias, pois durante o processo de cura os filmes adquiriram uma

superfície rugosa e irregular o que foi gerado pela própria ligação entre as cadeias durante a cura.

Nesse estudo algo surpreendente e inesperado foi observado nos filmes preparados com as soluções após 10 dias de repouso. Estes apresentaram uma superfície ainda mais homogênea quando comparado com os filmes obtidos logo após a preparação das soluções, característica que foi atribuída ao envelhecimento da solução formada pela resina, endurecedor e acetona. O envelhecimento da resina está associado ao fato de que tenha ocorrido uma reticulação parcial na solução, resultando em uma solução mais estável com um número menor de anéis ainda reagentes, formando cadeias mais longas, o que contribuiu para a formação de filmes mais homogêneos. O fato de que a solução ficou repousando pode realmente ter aumentado a quantidade de ligações cruzadas durante o processo de cura.

Contudo, nem todas as concentrações das soluções puderam ser testadas já que a amostra contendo 25% de acetona solidificou após 2 dias, a amostra contendo 50% solidificou após 4 dias e a amostra contendo 100% solidificou após 9 dias. A única amostra testada então foi a com 200% de solvente que resultou filmes com espessuras de até 2  $\mu\text{m}$  para rotação de 4000 rpm por 10 s. De forma semelhante as amostras com menor quantidade de solvente, após 54 dias essa amostra contendo 200% de acetona também solidificou. Todas as amostras permaneceram em um frasco fechado no qual a acetona não pudesse sair e protegidos da luz ambiente. Após a cura as amostras apresentaram uma forma sólida gelatinosa comprovando a permanência do solvente na resina epóxi.

Em busca de filmes ainda mais finos, foi fabricada uma nova solução contendo 400% de acetona que demonstraram estabilidade de reticulação por mais de 60 dias. Pela técnica de *spin coating*, realizadas com a solução após 10 dias de repouso, foram obtidos filmes finos e homogêneos com espessuras em torno de 0,7; 1,3; 1,8 e 2,5  $\mu\text{m}$  para rotações de 4000, 3000, 2000 e 1000 rpm, respectivamente, para um tempo de 10 s. Contudo, a reticulação completa dos filmes somente foi obtida depois da retirada da acetona por evaporação com um tratamento térmico em estufa a 100 °C durante 1 hora. As técnicas e parâmetros descritos anteriormente foram capazes de produzir filmes finos com dimensões em torno do 1  $\mu\text{m}$ , além de apresentar superfícies suficientemente regulares e, por isso, foram usados na preparação das amostras de memórias orgânicas.

Após a determinação das condições mais adequadas para obtenção de filmes mais homogêneos, direcionamos os esforços para a dispersão dos NTCPM em acetona. Nesse estudo cinco quantidades foram investigadas: 1, 2, 4, 8, e 12 mg de NTCPM foram dispersas em 4 mL de acetona por 1 h em banho ultrassom. Logo após o término do banho, já foi

possível observar os NTCPM se aglomerando e sedimentando, caracterizando uma dispersão não homogênea. Esse comportamento se deve às forças de interação de Van Der Waals entre os NTCPM. Mesmo com esse comportamento de agregação dos NTCPM, 2,5 mL desta solução foram misturados a 0,5 g de resina epóxi e 0,1 g de endurecedor e submetidos ao banho de ultrassom por mais 1 h. No entanto, mesmo diluídos em resina epóxi e submetidos a mais um banho de ultrassom, os NTCPM se aglomeraram e sedimentaram novamente. Em todas as concentrações de NTCPM foi observado o mesmo comportamento.

Apesar dos testes terem resultado em uma dispersão não homogênea, foram fabricados dispositivos com estas soluções. Os filmes foram fabricados com espessura em torno de 1,3  $\mu\text{m}$  para todas as concentrações de NTCPM. Então foram submetidos a medidas de corrente por tensão para investigar a presença de propriedades de biestabilidade elétrica desses dispositivos. Contudo, nenhuma amostra apresentou tal propriedade, fato que pode estar associado à dispersão não homogênea dos NTCPM. Verificou-se apenas que a condutividade do nanocompósito aumentou com o aumento da quantidade de nanopartículas, o que é esperado já que os NTCPM são condutores [55].

Diante dos resultados de dispersão inadequada obtidos nas amostras contendo NTCPM, foi experimentado incorporar mais um material ao nanocompósito, que neste caso foi um agente dispersante. Seguindo a referência [62], optou-se em usar o surfactante Triton X-100 como agente dispersante. Uma molécula de surfactante possui polaridades diferentes em cada extremidade. Uma extremidade é polar e a outra apolar. O uso de surfactantes pode ajudar na dispersão dos NTCPM, pois uma das extremidades pode se ligar as nanopartículas e a outra pode se ligar ao solvente separando os aglomerados [63], [64]. Diante disso, foram preparadas quatro suspensões contendo 20, 40, 60 e 80 mg de Triton X-100 diluídos em 4 mL de acetona resultando em concentrações de 5, 10, 15 e 20 mg/mL. Para essas concentrações de surfactantes foram testadas três quantidades de NTCPM 1, 4, e 12 mg. Após a mistura, as suspensões foram submetidas ao banho ultrassom por 1 h. Analisando visualmente as suspensões contidas nos frascos, não foi possível verificar diferença quando comparado com as amostras não contendo surfactante. Devido às semelhanças no comportamento na dispersão entre as suspensões que continham surfactante e as suspensões que não continham o agente dispersante não foram fabricados dispositivos com esses nanocompósitos.

Por curiosidade científica esse mesmo procedimento experimental foi realizado utilizando água em vez de acetona. Nesse caso, as suspensões apresentaram uma dispersão bem mais homogênea quando comparado com as amostras que foram dispersadas em acetona. Isso já foi observado visualmente logo após o banho de ultrassom. Essa diferença entre as

dispersões está relacionada devido à diferença de polaridade dos solventes. Enquanto a água apresenta afinidade com uma das extremidades do surfactante, a outra extremidade do surfactante tem afinidade aos nanotubos de carbono e isso proporciona uma dispersão homogênea. O uso de surfactante em água pode ser indicado para uso em polímeros que solubilizam em água como, por exemplo, PVA como foi verificado nos estudos preliminares. Alguns testes com o PVA diluído em água e surfactante contendo NTCPM se mostraram promissores para uso em memórias. No entanto, como este material é solubilizado em água, suas características também são sensíveis à umidade ambiente. Além disso, não é o objetivo desse estudo avaliar o PVA para uso de memórias, mas sim a resina epóxi. Mesmo apresentando uma dispersão homogênea em água, esse solvente não solubiliza a resina epóxi e por isso não foi útil para reduzir a viscosidade da resina epóxi a fim de produzir filmes finos, por isso, esse estudo foi encerrado.

Os resultados ineficientes obtidos com o uso da acetona e surfactante desmotivaram a continuação do seu uso e a utilização da água como solvente para resina epóxi era inadequado. Diante disso, foi necessário buscar outro solvente com propriedades distintas capaz de amenizar o problema de dispersão dos NTCPM. Seguindo sugestões do fabricante da resina [53] optou-se por usar como novo solvente o tolueno, pois este também é capaz de solubilizar a resina epóxi. Alguns testes de dispersão mostraram uma pequena diferença na dispersão dos NTCPM quando comparado com acetona mesmo sem a presença de surfactante. Contudo, o tolueno não foi adequado para confecção dos filmes finos. Adotando os procedimentos iguais aos usados com a acetona, verificou-se que todos os filmes fabricados por *spin coating* com a solução resina e tolueno resultaram em superfícies muito irregulares. A irregularidade dos filmes ocorreu devido à alta taxa de evaporação do tolueno que era ainda maior que a taxa da acetona, impossibilitando o uso desses filmes na fabricação de memórias. Devido às dificuldades e insucesso para fabricação dos filmes finos, o uso desse solvente foi descontinuado, descartando inclusive testes subsequentes com surfactante.

Contudo, motivados pelo sucesso de outros estudos nesta área de memórias usando outras estruturas de carbono [4], [14], [22], [65] e motivado pelo desempenho desses novos materiais, foi retomado o uso dos materiais iniciais, resina epóxi e acetona. Entretanto, agora foi utilizado como nanoestruturas o grafeno e esferas de carbono. Adotando a metodologia idêntica a usada com os NTCPM, quatro quantidades foram investigadas: 1, 2, 4 e 8 mg de grafeno foram dispersas em 4 mL de acetona por 1 hora em banho ultrassom. Logo após o término do banho, já foi possível observar a sedimentação do grafeno caracterizando uma dispersão não homogênea novamente. As medidas de  $I$  por  $V$  dos dispositivos fabricados de



resina epóxi e estruturas de grafeno não apresentaram biestabilidade, o que desencorajou a continuação do seu uso.

No entanto, as esferas de carbono já apresentaram uma dispersão homogênea visualmente e esta suspensão contendo acetona e esferas permaneceu estável por mais de uma semana. A causa dessa dispersão homogênea pode estar associada ao fato que as esferas de carbono possuem defeitos na camada superficial da partícula, o que resulta em uma menor força de atração entre as partículas e, conseqüentemente, ficando mais afastadas umas das outras e assim apresentando uma melhor dispersão. Esses resultados tornaram o uso das esferas atraentes para a fabricação de nanocompósitos para aplicação em memórias, pois dispensam sem o uso de surfactantes.

A investigação das propriedades de biestabilidade desses materiais foi realizada em etapas, confeccionando nanocompósitos contendo massas de 1, 2, 4 e 8 mg de nanoesferas, visando fazer dispositivos com melhor desempenho e menor custo possível.

A amostra contendo menor quantidade (1 mg) de esferas de carbono não apresentou o comportamento de biestabilidade nas medidas preliminares. Semelhante à resina epóxi pura, essa amostra apresentou somente um comportamento de um isolante nas análises de corrente por tensão. Contudo, as amostras contendo 2 e 4 mg de esferas apresentaram claramente o comportamento de biestabilidade elétrica. Diante dos resultados, a concentração de 0,004 g foi usada para fazer as primeiras amostras funcionais de memórias nesse estudo. A amostra contendo 8 mg foi testada para verificar o efeito da concentração sobre os parâmetros de memória. Esses estudos preliminares justificam o direcionamento e a escolha dos materiais e estratégias utilizadas para a fabricação dos dispositivos de memória.

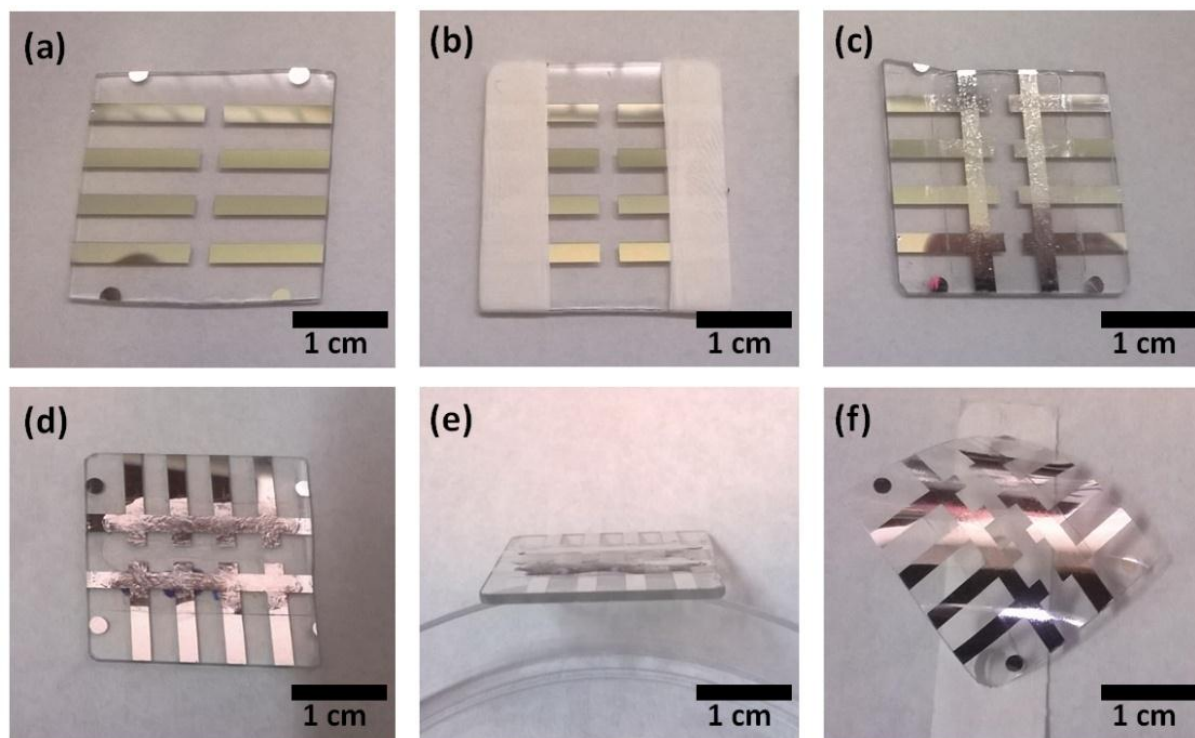
### **3.2 FABRICAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO PARA USO EM MEMÓRIAS WORM**

Para fabricar os nanocompósitos de resina epóxi e esferas de carbono, quatro quantidades (1, 2, 4, e 8 mg) de EC foram adicionados em 4 mL de acetona e colocados em frascos fechados. A dispersão das EC foi realizada por meio de um banho de ultrassom durante 1 h no qual o frasco contendo acetona e as EC foi colocado na água do banho de ultrassom (ajustado a 30 °C) utilizando o equipamento modelo USC-1400 Uniqua. Na sequência, aproximadamente 2,5 mL de cada solução foi misturada a 0,5 g de monômeros de resina epóxi GY 251 e diluídos por agitação mecânica por 10 minutos. Ao fim desse processo, 0,1 g de endurecedor Aradur HY 956 foi adicionado às soluções e submetidas à agitação mecânica por mais 10 minutos. Esses procedimentos resultaram em um nanocompósito com concentração de aproximadamente 0,1; 0,2; 0,4; 0,8% de esferas de carbono em relação à

massa da resina epóxi, além de uma amostra não contendo EC. Ao fim desse processo, os nanocompósitos foram submetidos a outro processo de dispersão em banho de ultrassom por mais 1 hora a 30 °C. Após a dispersão, os nanocompósitos permaneceram armazenados e em repouso por cinco dias a temperatura ambiente de  $25 \pm 5$  °C e protegidas da luz para que ocorresse o processo de envelhecimento ou cura parcial da resina epóxi. Após esse período, a solução foi submetida a uma nova dispersão por mais 1 h antes da realizada de deposição do material por *spin coating* sobre as lâminas de vidro.

### 3.3 FABRICAÇÃO DOS DISPOSITIVOS DE MEMÓRIA

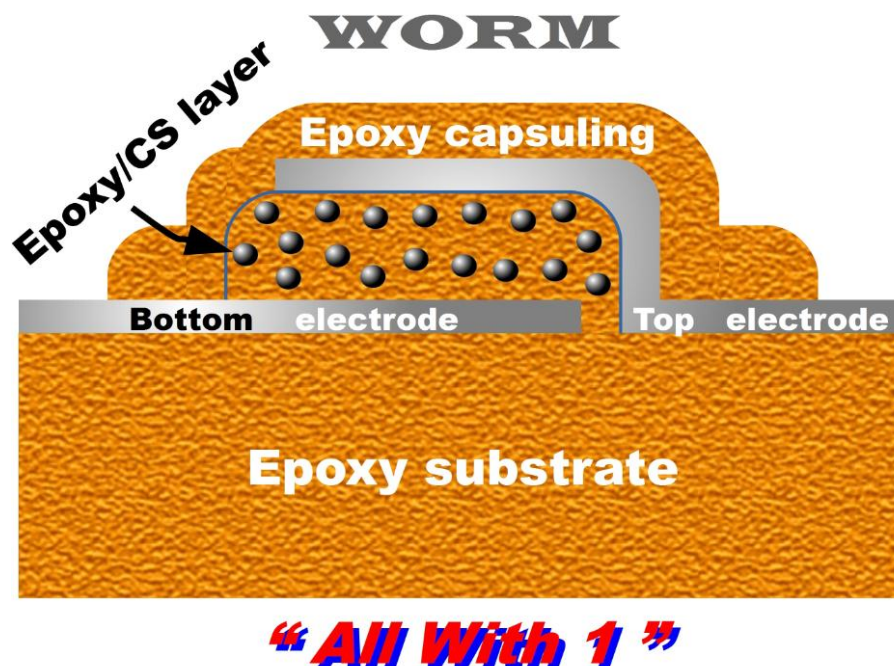
Para fabricar os dispositivos de memória, primeiramente as lâminas de vidro foram cortadas com dimensões de aproximadamente  $2,5 \times 2,5$  cm<sup>2</sup>. Para limpeza, as lâminas foram imersas em acetona e submetidas ao um banho de ultrassom durante 30 minutos em um equipamento da marca Uniqua, modelo USC-1400 ajustado com frequência de 40 kHz. Repetiu-se o procedimento com isopropanol e na sequência com água destilada. As lâminas foram secas com ar comprimido e em seguida condicionadas em estufa a 70 °C durante 2 h. A fabricação dos dispositivos de memória pode ser descrita em cinco etapas mostradas na Figura 15 (a-f). Logo após a preparação e limpeza, cada lâmina recebeu a deposição de uma camada de aproximadamente 100 nm de alumínio formando os primeiros eletrodos (Figura 15 (a)). Para proteger os contatos elétricos, uma camada de fita teflon foi colocada nas extremidades dos eletrodos como mostra na figura 15 (b). Na sequência, o nanocompósito foi depositado sobre a lâmina por *spin coating*. Em seguida, o filme de nanocompósito foi submetido à cura realizada em estufa a 100 °C por 1 h em atmosfera ambiente. Logo após a cura a fita teflon foi removida e outra camada de eletrodos de alumínio foi depositada por evaporação sobre a superfície do nanocompósito, resultando em uma arquitetura tipo sanduíche visto na Figura 15 (c).



**Figura 15:** Fotografias dos estágios de preparação dos dispositivos de memória. Em (a) é possível ver os eletrodos de alumínio depositados sobre o substrato. Em (b) parte dos eletrodos são isolados com fita teflon para na sequência, serem submetidos ao processo de deposição do nanocompósito por *spin coating*. Após a cura do filme de nanocompósito, foram depositados novos eletrodos de forma cruzada para formar uma célula quadrada visto em (c). Para proteger o dispositivo cada célula foi encapsulada com resina epóxi pura como pode ser visto em (d) e (e). Em (f) é mostrado uma foto de um dispositivo de memória confeccionado sobre um substrato flexível por meio da técnica AW1.

Após a deposição da segunda camada de eletrodos, cada amostra recebeu uma cobertura de resina epóxi pura para efetuar o encapsulamento de dispositivo. Esse processo foi feito manualmente de forma que pequenas gotas foram depositadas a fim de cobrir somente as células. A resina epóxi nesse caso não foi diluída em solvente e após essa deposição a amostra foi submetida novamente a um processo de cura da camada de encapsulamento como mostrado na Figura 15 (d) e (e).

A Figura 15 (f) mostra a fotografia de um outro dispositivo fabricado pelo processo AW1, isto é, um dispositivo de memória fabricado completamente com resina epóxi. O esquema da Figura 16 mostra com mais detalhes um dispositivo fabricado pela técnica AW1.



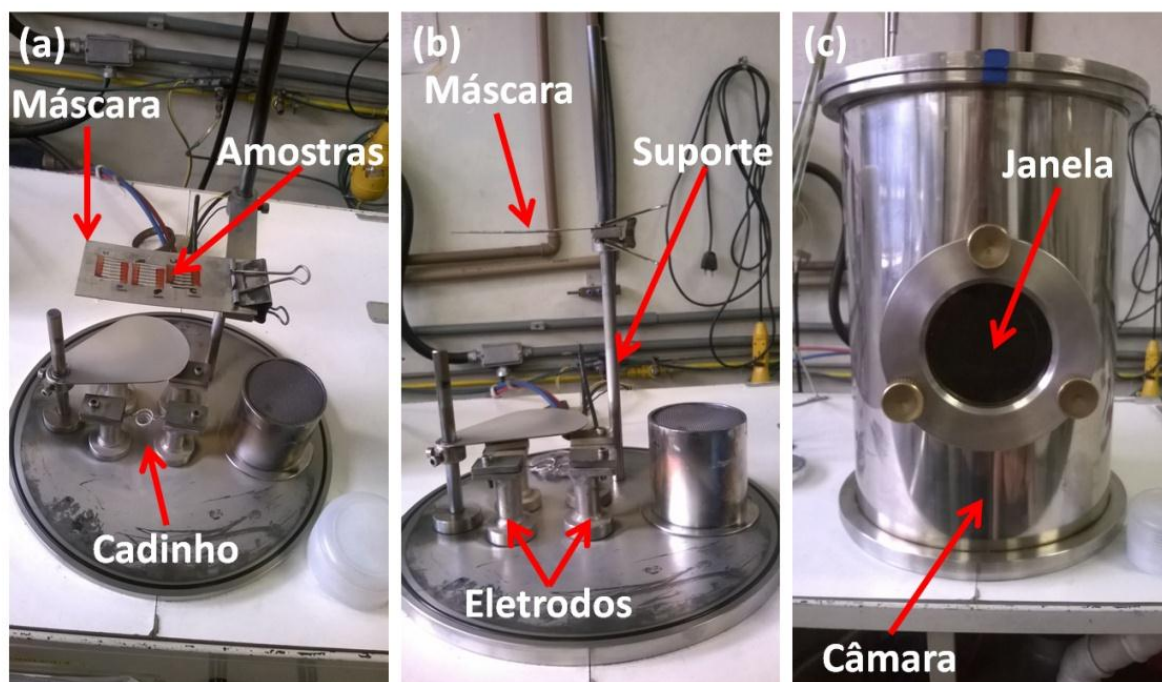
**Figura 16:** Representação esquemática da técnica AW1. O substrato de vidro foi substituído por um substrato totalmente fabricado de resina epóxi (*Epoxy substrate*). A camada ativa (*Epoxy/CS layer*) foi fabricada de resina epóxi contendo nanoesferas de carbono. O encapsulamento (*Epoxy capsuling*) é a camada de proteção do dispositivo composta também somente de resina epóxi. Os eletrodos (*Bottom/Top electrodes*) são de alumínio e foram depositados por evaporação.

Para fabricar o substrato de resina epóxi, foi usada a metodologia já descrita anteriormente: a compressão da resina entre placas paralelas, na qual a resina epóxi foi comprimida entre placas de vidro, paralelas e espaçadas com fita adesiva a 80  $\mu\text{m}$ . Nesse processo, 300  $\mu\text{m}$  de resina com endurecedor foram depositados sobre uma lâmina usando a outra lâmina para comprimir o material. Na sequência, o aparato foi colocado em uma estufa para realizar o processo de cura por 1 h a 100  $^{\circ}\text{C}$  em atmosfera ambiente. Após a cura, uma das lâminas foi submetida a um pré-aquecimento de 50  $^{\circ}\text{C}$  sobre uma base de um agitador mecânico para facilitar a separação do vidro e substrato. A separação foi realizada com ajuda de um estilete. Esse processo garantiu a fabricação de um substrato limpo, com superfície regular e próprio para uso imediato. Assim, após a separação do vidro, o substrato foi submetido ao processo de evaporação no qual recebeu a primeira camada de eletrodos. Os processos seguintes de fabricação dos dispositivos seguiram a metodologia já descrita.

### 3.3.1 Evaporação dos eletrodos

A deposição dos eletrodos de alumínio foi realizada por evaporação térmica no qual fixou-se uma máscara de metal com fendas paralelas de 2 mm de largura por 10 mm de comprimento a uma altura de 20 cm. Sobre a máscara de metal foram posicionados os

substratos. Próximo a base da evaporadora, foi fixado o cadinho metálico espiral contendo a massa de 0,5 g de Al. O equipamento usado está mostrado na Figura 17 abaixo.



**Figura 17:** Fotos da câmara de evaporação de metais usada para evaporar o alumínio sobre os substratos. Em (a) pode ser visto a máscara metálica, as amostras e o cadinho de tungstênio. Em (b) fica evidente os eletrodos e a haste suporte da máscara metálica. Em (c) é mostrado a câmara já fechada contendo as amostras.

Os eletrodos foram depositados a pressão de aproximadamente  $4 \cdot 10^{-6}$  Torr. A evaporação do alumínio se deu utilizando um cadinho de tungstênio pelo qual circulou uma corrente de 40 A. Ao final, cada substrato continha eletrodos de Al nas dimensões das fendas da máscara de metal. O processo foi realizado no laboratório do Grupo de Dispositivos Orgânicos Opto eletrônicos, coordenado pelo prof. Dr. Ivo A. Hümmelgen, com uma evaporadora fabricada pela Gera Tecnologia.

### 3.3.2 Processo de *spin coating*

A deposição do nanocompósito foi realizada pela técnica de *spin-coating*, comumente utilizada para fazer a deposição de filmes finos de materiais poliméricos para a fabricação de sensores, biosensores, transistores, memórias, entre outros dispositivos. A técnica de *spin coating* serve-se do espalhamento de líquidos viscosos sobre superfícies submetidas a alta rotação. O líquido se distribui sobre a superfície, formando uma camada fina ao fim do processo. As características do filme fabricado dependem de alguns parâmetros do processo como a viscosidade do líquido precursor, a velocidade de rotação do substrato, tempo de

rotação, aceleração, taxa de evaporação do solvente e temperatura. A técnica de *spin coating* foi utilizada no presente trabalho para a produção de filmes de resina epóxi pura e de seu nanocompósito com EC. Tal deposição realizada nas condições ambientes (pressão atmosférica, temperatura aproximada de 25 °C) em um equipamento *spin coater* modelo KW-4 fabricado pela Chemat Technology.

Inicialmente foram preparadas amostras de resina diluída em acetona e com agente de cura. Um volume de 100 µL foi pipetado sobre o substrato com a primeira camada de eletrodos já depositadas. Na sequência, a centrifugação foi iniciada. Primeiramente a solução foi centrifugada por 5 s com uma primeira rotação de 600 rpm a fim de distribuir a solução uniformemente sobre toda a superfície do vidro. Em seguida, foram usadas rotações de 1000, 2000, 3000 e 4000 rpm por mais 10 s para formação dos filmes finos. As amostras foram então submetidas ao processo de cura em estufa a 100 °C por 1 h.

## **CAPÍTULO 4**

### **RESULTADOS**

## 4 RESULTADOS

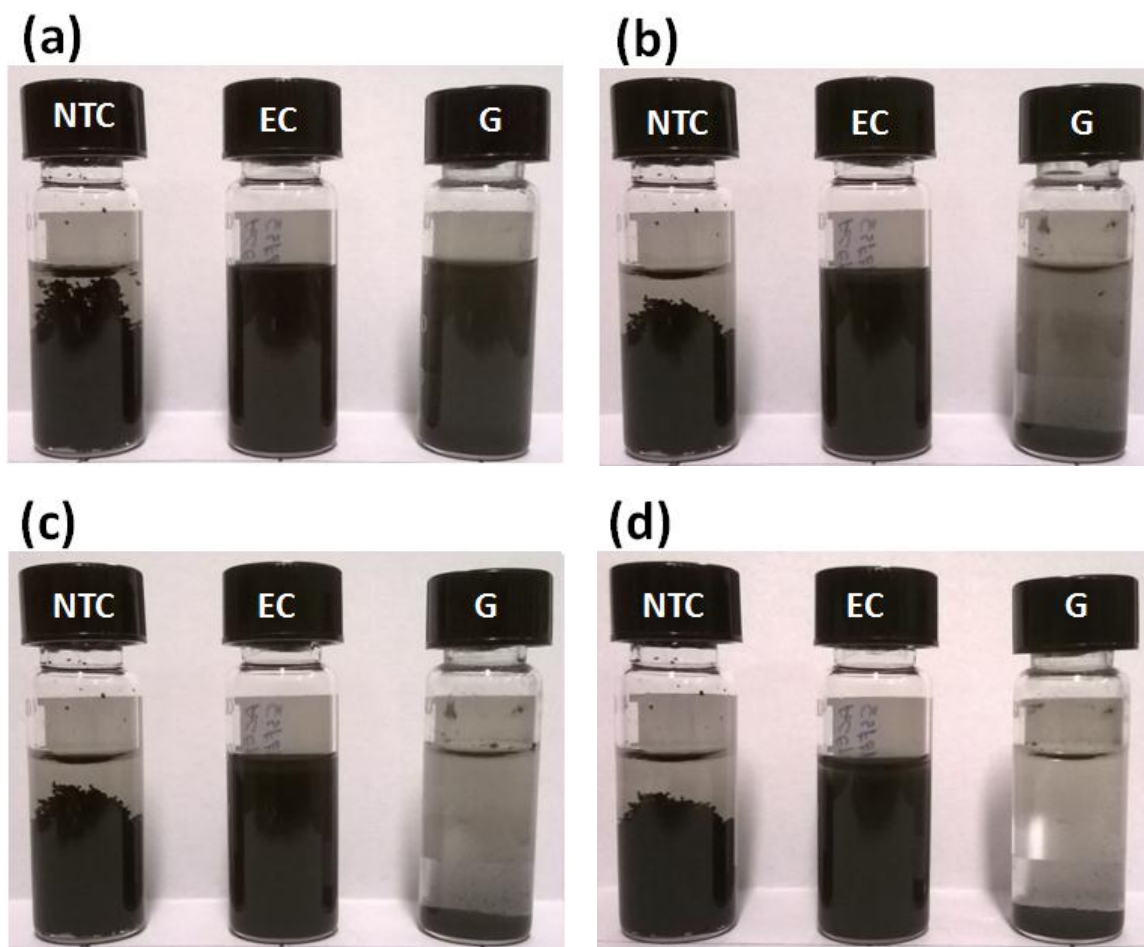
Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos durante vários testes e medidas. Primeiramente verificou-se a estabilidade das soluções contendo o solvente e as nanopartículas que é um ensaio simples, capaz de revelar se os materiais são adequados ou não adequados para os estudos seguintes. Já a microscopia óptica pôde fornecer informações importantes em relação à distribuição das estruturas no interior da matriz, além de possibilitar uma estimativa do tamanho médio dos aglomerados de nanopartículas. A microscopia de varredura, técnica mais sofisticada e completa, foi capaz de mostrar detalhes da geometria das nanoestruturas, da superfície das amostras, além de evidenciar a dificuldade de se conseguir, na prática, uma boa dispersão das nanoestruturas de carbono. A técnica de espectroscopia Raman foi empregada para confirmar a natureza gráfica das nanoestruturas. A perfilometria permitiu medir a espessura dos filmes. Por fim, as medidas elétricas permitiram avaliar a potencialidade de aplicação dos dispositivos como memórias orgânicas.

### 4.1 ESTABILIDADE DAS SUSPENSÕES DISPERSAS

Uma inspeção visual direta das suspensões forneceu informações preliminares em relação à qualidade da dispersão que será obtida após a fabricação dos nanocompósitos. Neste caso, quanto mais estável a suspensão, melhor será a dispersão.

A Figura 18 mostra resultados comparativos desse tipo de inspeção. As fotografias mostram três suspensões de acetona contendo 0,4 % em massa de NTCPM, G e EC dispersos por banho de ultrassom por 20 min. Normalmente a técnica de espectroscopia de absorção luz visível é usada para avaliar a estabilidade das soluções contendo nanopartículas como pode ser visto, por exemplo, no trabalho de Dolle *et al.* [66]. Contudo, uma inspeção visual comparativa das três diferentes suspensões foi suficiente para verificar qual ou quais permaneceu (eram) mais estável (is). Destacamos que, dado que as concentrações usadas nesse estudo são consideradas elevadas, uma análise como a adotada por Dolle *et al.* não seria eficaz, em virtude da elevada densidade óptica da suspensão que dificultaria ao extremo a passagem da luz.





**Figura 18:** As fotografias mostram três suspensões de NTC, G e EC respectivamente, à concentração de 4 mg em 4mL de acetona, após dispersão em banho de ultrassom por 20 min. As amostras foram fotografadas 2 min (a), 1 h (b), 12 h (c) e 10 dias (d) após o banho ultrassom.

A Figura 18 (a) mostra a fotografia de dispersões dos três tipos diferentes de nanopartículas, 2 minutos após o banho de ultrassom. Nessa fotografia é possível perceber que a suspensão contendo NTCPM já apresenta sedimentos no fundo do frasco, mostrando que essa suspensão não é homogênea. Duas causas resultam nesse comportamento. Uma é a sedimentação devido às diferenças de densidade entre acetona e nanopartículas. Já a outra está associada à atração entre os átomos de carbono devido às forças de Van der Waals [45]. A aproximação das nanoestruturas gera aglomerados de NTCPM que são prejudiciais na fabricação dos nanocompósitos. Regiões aglomeradas impedem que a matriz polimérica penetre nos interstícios, reduzindo a área interfacial total entre a matriz e as nanopartículas e impedindo assim que se forme um material homogêneo que combina as propriedades dos constituintes formando o nanocompósito [35], [67]. Por outro lado, ainda se observando a Figura 18 (a), verificou-se que a dispersão de G e das EC pareceram mais homogêneas.

A Figura 18 (b) apresenta a fotografia das suspensões 1 hora após o banho de ultrassom e nela é possível perceber que além da sedimentação dos NTCPM, a outra suspensão contendo G também apresenta sedimentação. Contudo, algo interessante a se enfatizar é que a coloração da suspensão contendo EC não adquiriu a transparência como apresentado nas suspensões contendo NTCPM e G, o que, a priori, indica alguma homogeneidade ou estabilidade das estruturas.

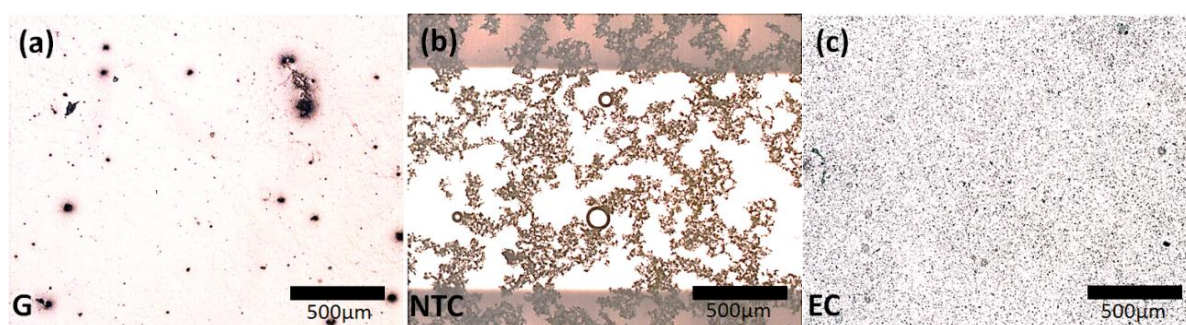
A Figura 18 (c) foi fotografada após o fim de 12 h do banho de ultrassom e a aparência das suspensões é semelhante ao observado na Figura 16 (b), revelando que a suspensão mais homogênea entre as três ainda é a que contém EC. A Figura 18 (d) corrobora todas essas conclusões, mostrando a imagem das suspensões após dez dias do banho de ultrassom. A suspensão contendo EC é a única que persiste com sua coloração escura, opaca e uniforme o que indica homogeneidade. Contudo essa homogeneidade não foi perfeita, pois ao virar o frasco verificou-se que parte das EC estavam sedimentadas. Em todo o caso, esses resultados nos levaram naturalmente a escolher as EC, por eliminação, para produzir o nanocompósito que utilizaremos em nossos testes de aplicação no desenvolvimento de memórias orgânicas. Essa melhor homogeneidade das EC pode estar associada à menor área de interação entre as EC quando comparada com a área de interação entre G e NTC que são, no primeiro caso, estruturas planares, e no segundo, tubulares, sendo em ambos esses casos muito maior a interação entre átomos de nanoestruturas próximas. A menor quantidade de átomos próximos, entre esferas distintas, na geometria esférica pode contribuir para reduzir as interações de Van der Waals entre os átomos o que pode resultar em uma dispersão mais homogênea.

É comum o uso de agentes dispersantes como Tween 20, Tween 80, Triton X-100, entre outros chamados de surfactantes para auxiliar a dispersão de nanopartículas. Alguns estudos [68], [69] mostram estratégias eficientes para atingir dispersões homogêneas. Apesar do sucesso do uso desses agentes dispersantes, o uso de surfactante não é um procedimento previsto neste trabalho, já que busca estudar somente o efeito da mistura de dois materiais – resina e nanoestruturas de carbono. Contudo, é importante estudar também como a estabilidade das suspensões influencia a dispersão das nanoestruturas no interior da resina epóxi. Para isso, a microscopia óptica de luz transmitida se mostra uma técnica rápida, barata e eficiente. Assim, a próxima seção mostra e discute os resultados de microscopia óptica realizadas sobre as camadas ativas dos dispositivos de memórias.

## 4.2 MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ TRANSMITIDA

Uma dispersão homogênea descreve uma condição em que todas, ou grande parte, das nanopartículas estão perfeitamente separadas e consequentemente envolvidas por uma matriz polimérica. Esta é a situação ideal sempre almejada por diversas estratégias experimentais que visam dispersar nanoestruturas em matrizes poliméricas, pois esse tipo de dispersão pode resultar em um material com propriedades distintas e as vezes melhores quando comparado com seus constituintes. Esse objetivo é tão importante que ainda é um grande desafio para a fabricação de nanocompósitos sobretudo as que envolvem estruturas de carbono [67], [69],[70]. A inspeção por microscopia óptica foi realizada diretamente sobre os filmes finos usados nas camadas ativas dos dispositivos de memória, com a finalidade de comparar a distribuição e a dispersão das três estruturas de carbono usadas nesse estudo NTCPM, G e EC.

A Figura 19 mostra três imagens de amostras diferentes contendo 0,4% em massa de cada uma das nanoestruturas de carbono estudadas em nosso trabalho. A espessura dos filmes, de matriz de resina epóxi, já curada, foi de 1,3  $\mu\text{m}$ .



**Figura 19:** Micrografias ópticas de luz transmitida dos três tipos de nanopartículas dispersas em filmes de 1,3  $\mu\text{m}$  resina epóxi depositada sobre vidro e curada: G (a), NTCPM (b) e EC (c), com concentração de 0,4% em massa.

A Figura 19 (a) mostra a imagem do filme contendo 0,4% em massa de G. É possível ver a presença de aglomerados de nanopartículas de G. Seus diâmetros podem chegar até a 300  $\mu\text{m}$ . É fácil perceber que o método experimental usado para a dispersão do G não é adequado para se obter uma dispersão homogênea. Comportamento semelhante pode ser visto na amostra contendo NTCPM, na Figura 19 (b): os NTCPM mostram-se aglomerados, formando inclusive uma rede intrincada de interligações entre NTCPM, (regiões mais escuras). Além disso, há outras regiões que não apresentam NTCPM (regiões claras). Esse comportamento novamente caracteriza uma dispersão não homogênea. Nessa imagem, as faixas horizontais largas nas margens superior e inferior são os eletrodos de alumínio

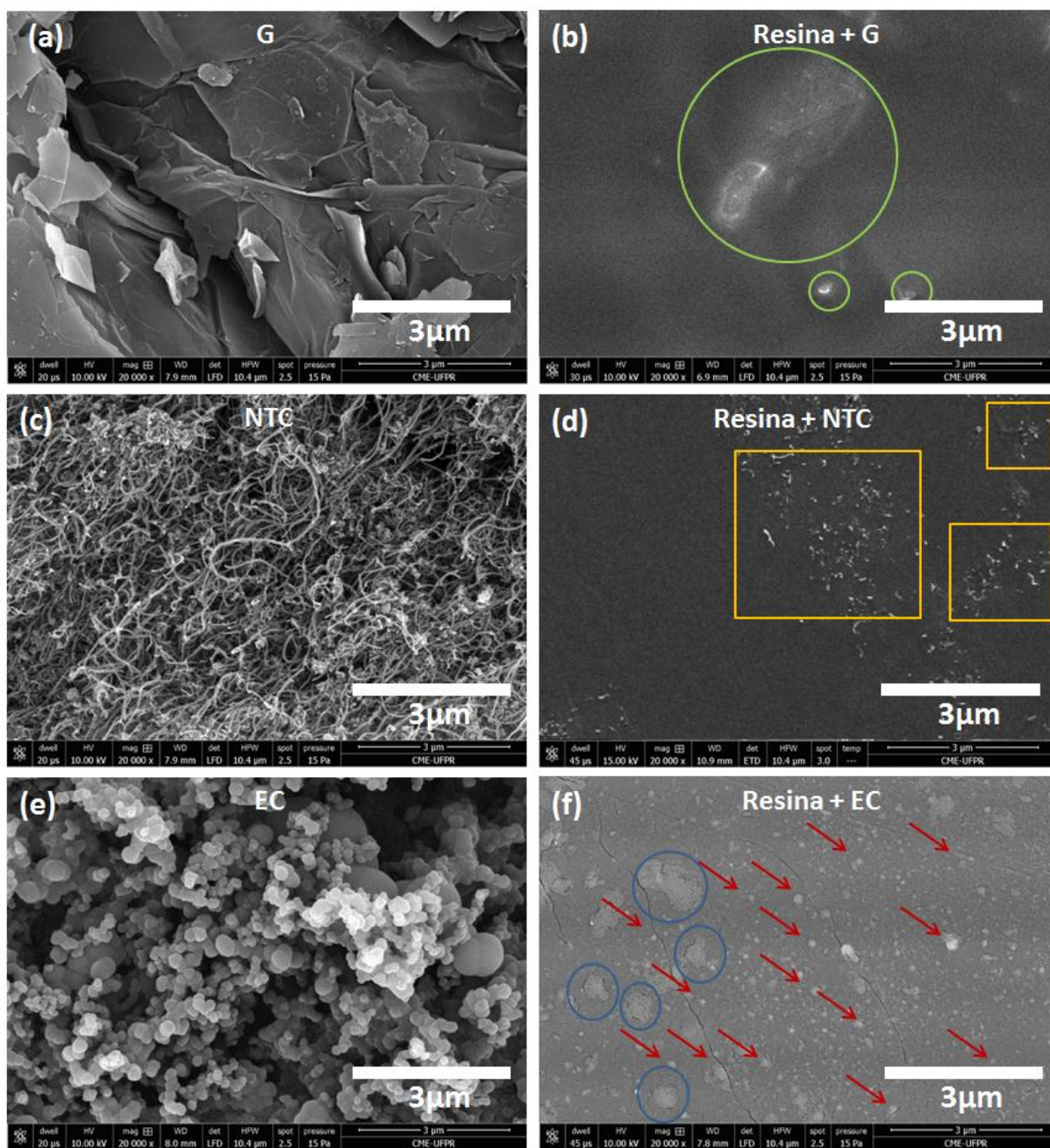
depositados sobre a lâmina de vidro. Note-se que a presença massiva de aglomerados de nanoestruturas entre esses eletrodos, formando redes que se estendem por larga área do filme, podem representar trilhas condutivas que provoquem o curto circuito indesejável entre eletrodos vizinhos, razão que nos leva a considerar que essa distribuição é inapropriada para a aplicação em memórias. A presença de nanopartículas é capaz de aumentar a condutividade de um polímero mesmo quando não dispersas de forma homogênea [55]. Mas para torná-lo um material com propriedades de biestabilidade, devem apresentar uma dispersão homogênea. Finalmente, a Figura 19 (c) mostra a imagem do filme contendo 0,4 % em massa de EC. Percebe-se que as EC apresentaram uma dispersão bem mais homogênea quando comparadas às dispersões de G e NTCPM. Essa homogeneidade deve estar relacionada com as aparências das suspensões que vimos na figura 18, as quais nos revelaram que as suspensões de EC em acetona se mostraram estáveis, em claro contraste com as outras suspensões. Mesmo apresentando uma distribuição homogênea, na qual os aglomerados estão distribuídos por toda a matriz, as amostras não apresentaram uma dispersão homogênea das nanopartículas.

A dificuldade para se obter uma dispersão homogênea também foi avaliada por microscopia óptica em outros sistemas, como por exemplo é relatado nos trabalhos de Machado et al. [58] e Hümmelgen *et al.* [16], os quais relataram a formação de grande quantidade de aglomerados. Esse problema não será resolvido neste estudo, visto que ainda representa um grande desafio para a área de nanocompósitos. A falta da obtenção de uma dispersão completamente homogênea não comprometeu o funcionamento dos dispositivos de memória nesse estudo com EC. Contudo, caso seja necessária a miniaturização dos dispositivos de memória, uma dispersão completamente homogênea seria necessária.

#### **4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA**

As imagens de MEV corroboram, a nível micrométrico, os resultados de microscopia óptica. A Figura 20 mostra (na coluna da esquerda) as imagens de microscopia de varredura eletrônica das nanoestruturas de G em (a), NTCPM em (c) e EC em (e) e, na coluna da direita, imagens dos filmes de resina epóxi contendo 0,4% em massa de G em (b), NTCPM em (d) e EC em (f).





**Figura 20:** Imagens de microscopia eletrônica de varredura das nanoestruturas de carbono e dos nanocompósitos. Em (a) e (b) imagens das nanoestruturas de grafeno e do nanocompósito contendo grafeno. Em (c) e (d) imagens dos nanotubos de carbono e do nanocompósito contendo nanotubo de carbono. Em (e) e (f) imagens dos nanoesferas de carbono e do nanocompósito contendo nanoesferas de carbono.

A Figura 20 (a) mostra somente a imagem das nanoestruturas de G puras, que tem uma aparência foliar. Considerando que as folhas de G possuem dimensões nanométricas e espessuras em escala das dimensões atômicas, entendemos que, em face do tamanho das estruturas vistas na Figura 20 (a) (comparar com escala), essas estruturas foliares são na verdade aglomerados de G. Essa imagem preliminar foi usada como referência para facilitar a identificação das nanoestruturas inseridas na resina epóxi, como é mostrado na Figura 20 (b).

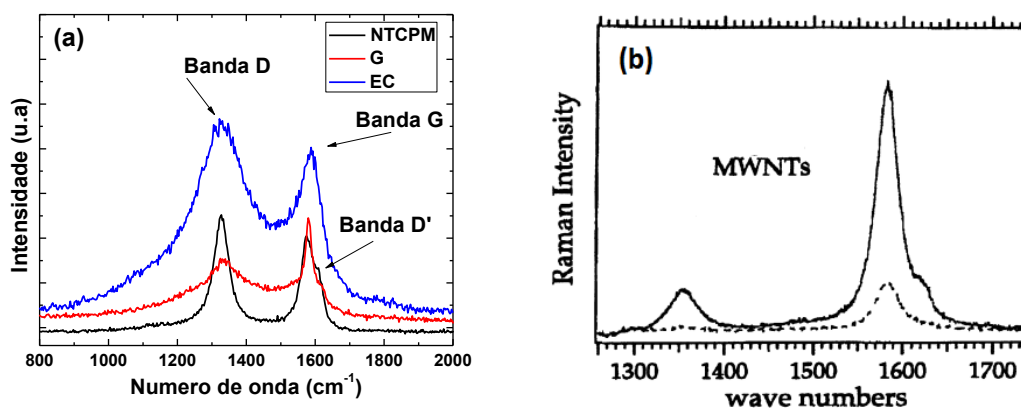
Nessa nova figura, grande parte da área do filme tem superfície regular e sem a presença de G. Mas é possível ver, nas regiões destacadas por círculos verdes, a presença de aglomerados de G com tamanhos de até 3  $\mu\text{m}$ .

A Figura 20 (c) mostra a imagem das nanoestruturas de NTCPM puros que se apresentam em grande quantidade e espalhados sobre toda a superfície. A Figura 20 (d) mostra a imagem do filme contendo resina epóxi e 0,4% em massa de NTCPM. Nesta é possível ver que parte da área do filme analisado também possui uma superfície regular e sem a presença de NTCPM, comportamento semelhante ao visto com as estruturas de G. Mas há regiões destacadas por quadrados laranjas que mostram claramente a presença de aglomerados de NTCPM. A dificuldade para obter uma dispersão homogênea no sistema NTCPM-resina epóxi já foi relatada por Pizzutto *et al.* em um estudo da melhoria da dispersão nesse nanocompósito [71].

A Figura 20 (e) mostra as imagens de EC puras, que apresentam a esperada forma esférica proclamada pelos fabricantes (autores da referência [50]), e se distribuem por toda a imagem. A Figura 20 (f) mostra a imagem do filme contendo resina epóxi e EC. Observa-se a presença de aglomerados de EC indicados pelos círculos azuis. Contudo, também é possível perceber que grande quantidade de EC estão bem distribuídas pela superfície do filme, algumas das quais estão destacadas por setas vermelhas, fato que a microscopia ótica não poderia revelar. Essa dispersão das EC pode até ser considerada quase homogênea e representa um diferencial em relação aos casos das estruturas de G e NTCPM, nas quais predomina a presença aglomerados.

#### 4.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A Figura 21 mostra o espectro Raman sobreposto das três estruturas de carbono (NTCPM, G e EC) na faixa de número de onda de 800 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 21:** Em (a) espectro Raman dos NTCPM, G e EC analisados no intervalo de 800 a 2000 cm<sup>-1</sup>. A presença das bandas em 1340 cm<sup>-1</sup> (banda D) e em 1590 cm<sup>-1</sup> (banda G), indicam que as amostras apresentam natureza gráfica. Em (b) um espectro Raman de nanotubos de carbono retidado da literatura [72].

A curva em azul representa o espectro Raman das EC. É possível perceber claramente a presença de dois picos, um pico próximo a 1590 cm<sup>-1</sup> e outro pico a 1340 cm<sup>-1</sup>. Todos os materiais gráficos mostram um forte pico na região de 1590 cm<sup>-1</sup> designado por “banda G” e atribuído aos modos de estiramento de todos os pares de átomos  $sp^2$ , tanto em anéis quanto em cadeias. O outro pico em 1340 cm<sup>-1</sup> é designado por “banda D”, atribuído à presença de estruturas desordenadas, como estruturas defeituosas e carbono não cristalino com hibridização  $sp^3$  [61]. A curva em vermelho representa o espectro Raman do G, semelhante às EC, também apresenta as bandas D e G com mesma origem física o que mostra que esse material possui natureza gráfica. A curva em preto representa o espectro dos NTCPM que também revela as duas bandas G e D já mencionadas. Contudo, pode ser visto uma terceira banda pouco intensa na região de 1620 cm<sup>-1</sup>, chamada de banda D', que tem sido atribuída como característica de desordem induzida devido ao efeito do tamanho finito de partículas ou distorção na rede.

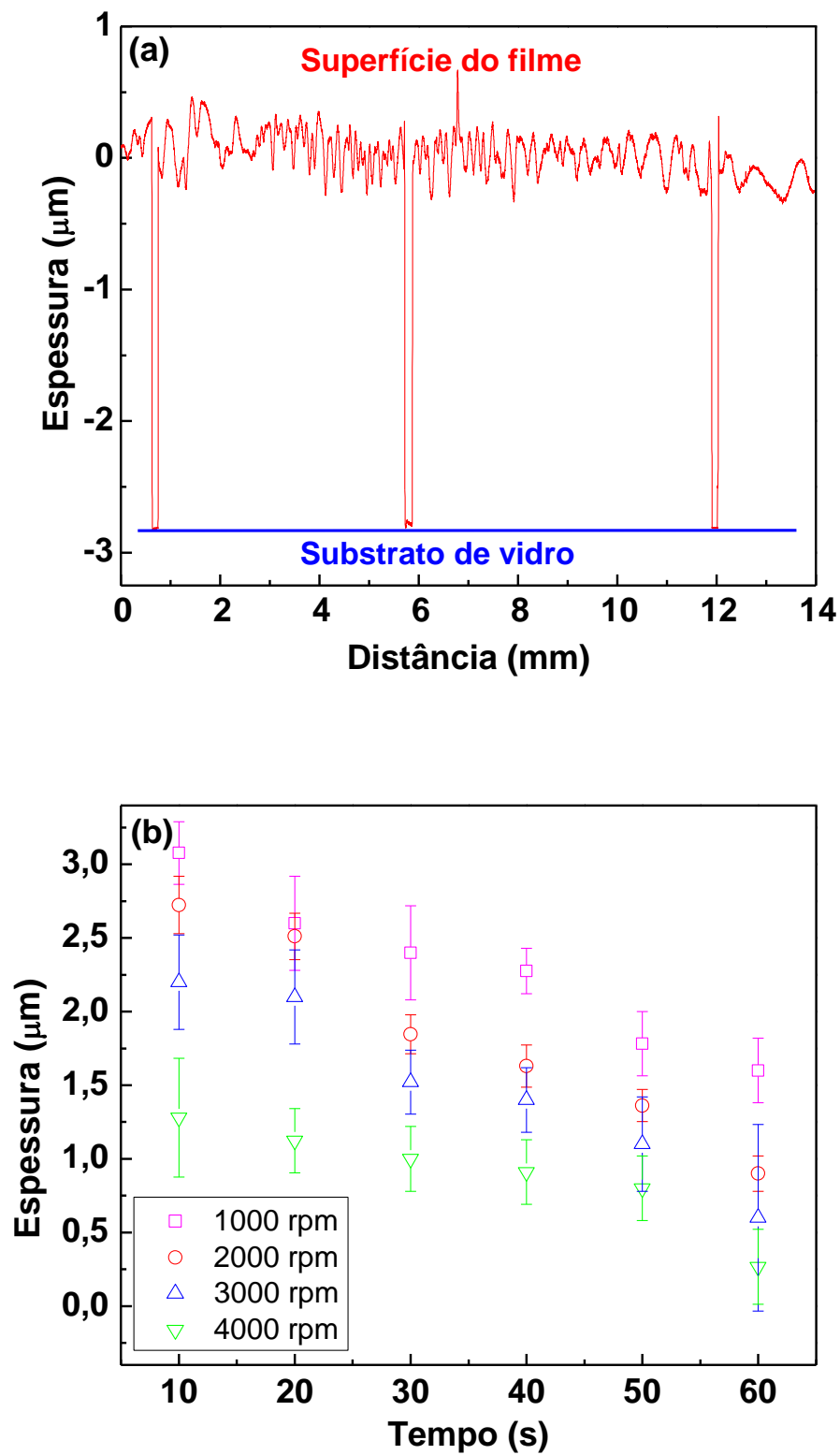
Um espectro Raman de NTCPM semelhante ao obtido em nosso estudo é mostrado na Figura 21 (b) [72]. É possível perceber a presença das duas bandas características das ligações entre carbono. Essa comparação permite afirmar que todas as nanoestruturas usadas nesse estudo possuem natureza gráfica, conforme esperado.

#### 4.5 MEDIDAS DA ESPESSURA DOS FILMES POR PERFILOMETRIA.

A Figura 22 (a) mostra o resultado obtido diretamente da técnica de perfilometria de um filme fabricado com uma solução de resina epóxi diluída em acetona (200%) depositado por *spin coating* com rotação de 1000 rpm durante 10 s em substrato de vidro. Para realizar as

medidas de espessura as amostras foram riscadas com um estilete em três regiões que correspondem aos três poços na Figura 22 (a). Cada risco teve como objetivo retirar parte do material do filme, deixando o substrato exposto para ser tomado como referência. A média revela uma espessura do filme de aproximadamente 2,8  $\mu\text{m}$ . As características dos filmes foram modificadas pela variação dos parâmetros do processo de *spin coating*. Foram realizados alguns testes preliminares com a resina epóxi pura em uma solução com endurecedor em acetona, que foi usada para fabricar filmes obtidos a diferentes velocidades de rotação, 1000, 2000, 3000 e 4000 rpm. Para cada rotação, foram testados os tempos de 10, 20, 30, 40, 50 e 60 s repetidos para 3 amostras, como mostrado na Figura 22 (b).

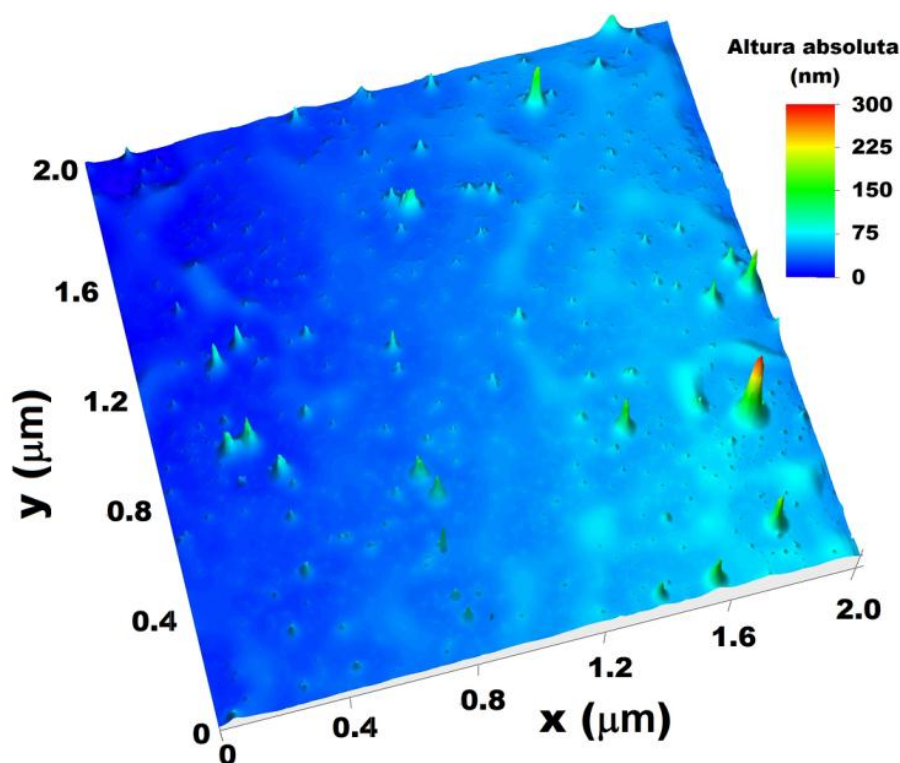




**Figura 22:** Em (a), a varredura da superfície de um filme de resina epóxi pura produzido por *spin coating* com rotação de 1000 rpm durante 10 s. A espessura média é 2,8  $\mu\text{m}$ . Em (b) os resultados das medidas das espessuras dos filmes para as velocidades de rotação de 1000, 2000, 3000 e 4000 rpm e tempos de *spinning* 10, 20, 30, 40, 50 e 60 s.

Na Figura 22 (b) é possível perceber que as espessuras de todas as amostras diminuem com o aumento do tempo de rotação. Contudo, o principal problema apresentado nos filmes submetidos a rotações com tempos maiores foi a corrugação da superfície devido à contração das cadeias poliméricas, após o processo de rotação. Para entender melhor esse comportamento, é necessário entender a geometria de uma cadeia polimérica. Em seu estado relaxado, as longas cadeias poliméricas apresentam uma forma que lembra um novelo de lã, característica gerada pela atração entre átomos vizinhos da própria cadeia. Se por um lado a ação da força centrífuga prolongada provoca o estiramento dessas cadeias poliméricas, as cadeias retornam ao estado relaxado após o processo de *spin coating*, já que o processo de polimerização que endurece o material não é instantâneo. Como consequência, forma-se a corrugação da superfície do filme, inviabilizando seu emprego para o desenvolvimento de dispositivos. Na Figura 22 (b) também é possível perceber que as espessuras aumentam com a redução da rotação. No entanto, vale lembrar que, quanto menor for a espessura da amostra, maior será a densidade volumétrica de informação capaz de ser armazenada em dispositivos de memória em camadas empilhadas. Analisando esses resultados, optou-se neste trabalho em usar rotações de 4000 rpm e tempos de 10 s para fabricação das amostras de memórias.

Na Figura 23 apresenta-se o mapeamento de varreduras sucessivas de uma área de 4 mm<sup>2</sup> sobre a superfície do filme.



**Figura 23:** Mapa construído a partir de uma série de varreduras de perfilometria sobre uma área de  $4 \mu\text{m}^2$  na superfície do filme de resina epóxi contendo 0,4% em massa de EC.

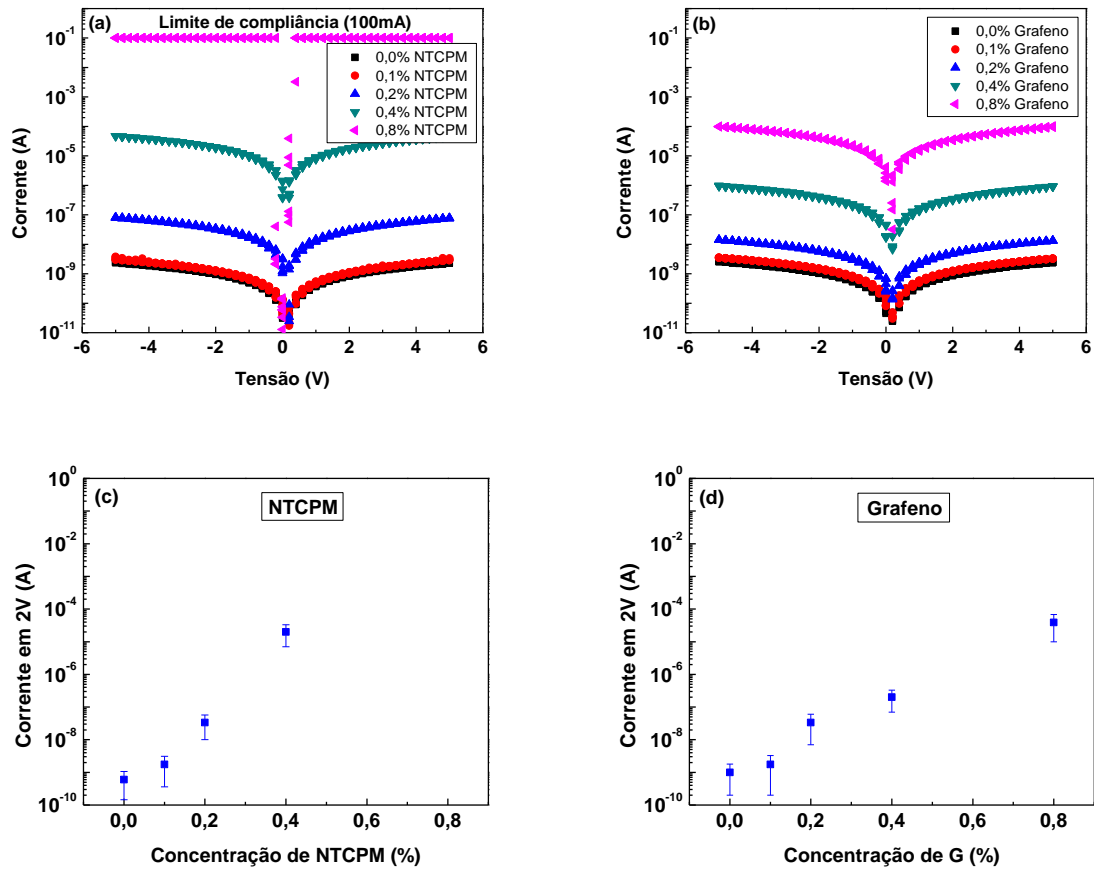
A imagem revelou a presença de cerca de 16 picos distribuídos pela superfície com características semelhantes de diâmetro e altura em torno de 100 nm, que podem estar associados a extremidade de aglomerados. É fato que a superfície dos dispositivos deve apresentar a maior regularidade possível e assim a presença de picos pode comprometer o desempenho dos dispositivos. Contudo, picos com essa magnitude podem ser recobertos com a deposição da camada com espessura em torno de 200 nm de alumínio usada como segundo eletrodo. Os resultados mostram que a técnica de perfilometria é uma estratégia simples, rápida, não destrutiva e barata quando comparada com a técnica de análise AFM para avaliar e acompanhar um processo de fabricação de memória orgânicas em larga escala.

#### 4.6 MEDIDAS $I \times V$ E EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NTCPM E G

Os resultados a seguir mostram o desempenho elétrico das amostras de resina epóxi contendo NTCPM e G que foram testadas nos estudos preliminares. Para caracterizar o comportamento biestável dos dispositivos contendo NTCPM e G, as medidas elétricas de corrente  $I$  em função da tensão  $V$  foram realizadas no intervalo de tensão entre -5,0 e 5,0 V, com passo de 20 mV e tempo entre duas leituras sucessivas de 200 ms. Cada medida foi

realizada em três ciclos de varredura 0 V até 5 V, de 5 V até 0 V, de 0 V até -5 V e de -5V até 0 V. A repetição da medida se faz necessária para comprovar que, após o primeiro ciclo, não houve alteração no comportamento elétrico do dispositivos nas medidas subsequentes. Essa configuração de medida é largamente encontrada na literatura [6], [14], [15] e [16].

A Figura 24 (a) mostra a média dos valores de corrente em função da tensão obtidos de um conjunto amostral de quatro dispositivos réplicas confeccionados com resina epóxi e NTCPM. Cada curva representa uma concentração de NTCPM dentre os valores 0; 0,1; 0,2; 0,4 e 0,8% em massa. Considerando a grande quantidade de pontos coletados pelos três ciclos de medida, as barras de desvio padrão não foram inseridas nas Figuras 24 (a) e (b), mas estão presentes nas Figuras 25 (c) e (d). As medidas mostram que o filme de resina pura apresenta uma elevada resistência elétrica da ordem do  $10^9 \Omega$ , que se repete no segundo e no terceiro ciclos. Em resumo, foi verificado que o filme de resina pura apresenta características de materiais isolantes. Tal característica é sugestivamente similar a um comportamento da forma  $I \propto V^n$  que rege o mecanismo da condução em isolantes ou meios de baixa mobilidade [73]. Esse estudo da resina epóxi pura possibilitou verificar que o material não apresenta biestabilidade elétrica para a faixa de tensão investigada de -5 V até 5 V. Para tensões maiores, o fenômeno pode até ocorrer, mas dessa forma não se torna atraente para aplicação em dispositivos eletrônicos.



**Figura 24.** Curvas de  $I$  por  $V$  de filmes de nanocompósitos contendo NTCPM e G com espessuras de  $1,3 \mu\text{m}$ . Em (a) mostra-se as curvas de corrente em função da tensão para filmes contendo NTCPM, para cinco concentrações diferentes em massa. Em (b), idem para as filmes contendo G. Em (c) e (d) apresenta-se os valores da corrente elétrica para uma tensão aplicada de 2 V com os respectivos desvios padrões, respectivamente para os filmes com NTCPM e com G.

Com a adição de 0,1% em massa de NTCPM, não houve alteração relevante do comportamento elétrico, indicando que essa concentração de 0,1% em massa ainda é insuficiente para transformar um material isolante em um material com propriedades de biestabilidade.

Com o acréscimo de 0,2 e 0,4% em massa de NTCPM, o comportamento ainda apresenta características de isolante. Note-se, em particular observando a Figura 24 (c), que a corrente para uma tensão aplicada de 2,0 V depende linearmente da concentração de NTCPM. Esse comportamento também já é esperado e verificado em outros trabalhos [55], [74]. De modo geral, nenhum dos filmes de nanocompósito de NTCPM em resina epóxi apresentou biestabilidade elétrica, o que contrariou as expectativas visto que na literatura o uso de NTCPM é frequentemente usado com sucesso para aplicação em memórias [15], [19] e [33]. Contudo, ao consultar esses trabalhos, verificou-se que na fabricação desses dispositivos geralmente são acrescentados agentes dispersantes ou até é feita a dopagem dessas nanoestruturas, o que possibilita obter uma dispersão mais homogênea. Diante disso, é

plausível que a ausência de biestabilidade nos filmes de nanocompósito de resina epóxi e NTCPM esteja associada à não homogeneidade da dispersão, já verificada nos resultados de microscopia. Esses resultados mostram que, seguindo nosso procedimento, não encontramos condições adequadas para aplicação em memórias. A implementação de um processo experimental mais sofisticado, com dopagem e/ou adição de agentes de dispersão, seria capaz de melhorar a dispersão [14] [75], em benefício da emergência de biestabilidade elétrica nos filmes. Contudo, isso não é o objetivo desse estudo que visa a busca de estratégias simples e de baixo custo.

Partimos então para o estudo do nanocompósito com G. A Figura 24 (b) mostra os valores das médias da corrente elétrica em função da tensão compostas por quatro dispositivos réplicas confeccionadas com resina epóxi e estruturas de G para concentrações de 0; 0,1; 0,2; 0,4 e 0,8% em massa. De maneira semelhante ao caso dos filmes contendo NTCPM, a corrente elétrica para uma tensão fixa nos dispositivos contendo G é diretamente proporcional à concentração (ver Figura 24 (d)). Note-se outro detalhe: comparando-se as Figuras 25 (a) e 24 (b), percebe-se que os valores de corrente para as mesmas concentrações de NTCPM e G são bem menores com G. Os motivos dessas diferenças podem estar associados às propriedades físicas de cada estrutura, mas isso não é um fator decisivo para o início dos estudos. Nesse tipo de medida inicialmente buscou-se investigar a existência do fenômeno de biestabilidade, o que possibilita a aplicação em memórias. Porém, esse fenômeno não foi verificado em nenhuma das amostras. Em contrapartida, o uso de óxido de grafeno reduzido, que é uma estrutura que pode ser mais facilmente dispersa, é frequentemente empregada com sucesso na fabricação de memórias [76], [77], [78], [79], [80].

Foi possível perceber claramente a dependência crescente da corrente elétrica em função da concentração de nanopartículas. Esses resultados estão destacados nas Figuras 24 (c) e (d). Em resumo, verificou-se que os nanocompósitos de resina epóxi contendo NTCPM e G seguindo as estratégias e preparação descritas anteriormente não apresentam biestabilidade e, portanto, não são adequados para aplicação em memórias orgânicas. Isso não significa que os NTCPM e as estruturas de G sejam materiais impróprios para essa aplicação, apenas que os nanocompósitos desses materiais devem ser aprimorados. Mostraremos na próxima subseção que os resultados foram totalmente diferentes e promissores, quando as esferas de carbono foram utilizadas. Em razão disso, as discussões seguintes irão enfatizar somente os resultados obtidos para os dispositivos fabricados com esse tipo de nanoestrutura.

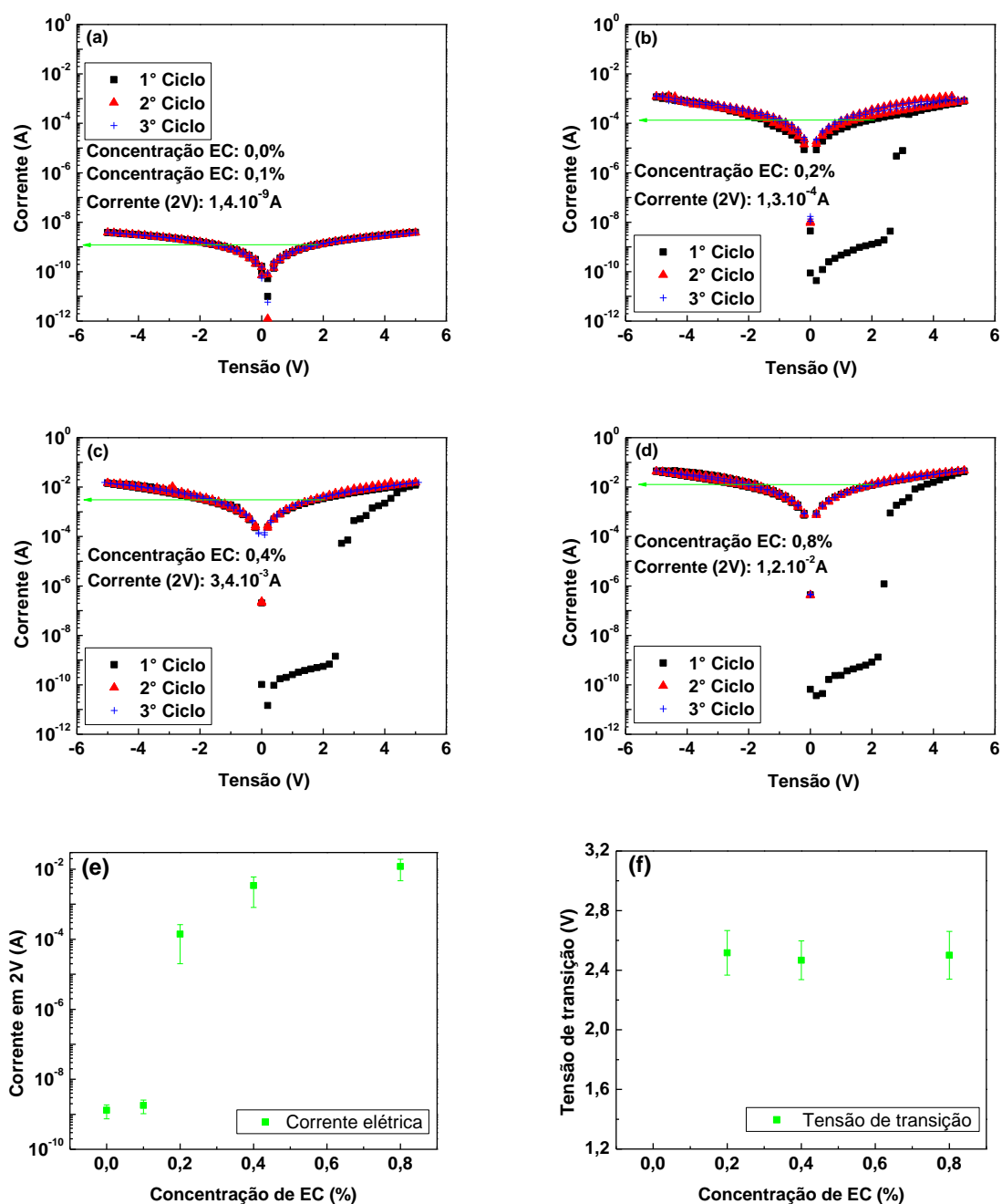
#### 4.7 MEDIDAS $I \times V$ EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE EC

As Figuras 25 (a-d) mostram curvas de  $I \times V$  da resina epóxi contendo quatro concentrações (0,1; 0,2; 0,4 e 0,8 % em massa de EC) e inclusive a resina pura. Cada curva representa a média da corrente elétrica em função da tensão de quatro réplicas. As medidas das amostras contendo EC foram realizadas com a mesma metodologia usada nas medidas das amostras contendo NTCPM e G.

A Figura 25 (a) mostra o comportamento da corrente elétrica da resina pura e da amostra contendo 0,1% em massa de EC. As curvas foram inseridas no mesmo gráfico propositalmente já que ambas apresentaram o comportamento típico de isolantes, já visto anteriormente nos estudos preliminares dessa tese.

Verificou-se que a incorporação de maiores quantidades de EC foi capaz de transformar a resina epóxi com propriedades isolantes em um nanocompósito com características distintas às anteriores e capaz até de apresentar biestabilidade para a faixa de tensão investigada.

A Figura 25 (b) apresenta os três ciclos de varredura de tensão para a amostra contendo 0,2% em massa de EC. Já no primeiro ciclo de varredura, em preto, é possível ver dois estados diferentes de condutividade (ou biestabilidade elétrica). Esse comportamento é característico de memórias orgânicas irreversíveis do tipo WORM [14], [16], [19]. Neste intervalo é possível ver que entre 0 e 2,5 V o dispositivo está no estado de baixa condutividade, apresentando correntes da ordem de  $10^{-9}$  A (dito estado *OFF*). Quando a tensão atinge o valor de 2,5 V a corrente elétrica aumenta abruptamente para níveis da ordem de  $10^{-4}$  A. É nesse momento que os caminhos condutores são formados. Essa mudança do valor da corrente correspondente a um estado de alta condutividade (dito estado *ON*). Quando ocorre essa mudança abrupta na corrente elétrica é possível então definir uma tensão crítica de transição  $V_T$ , ou limiar de tensão da memória. Nesta tensão o dispositivo transita de um estado de baixa condutividade para um estado de alta condutividade. Um valor de  $V_T$  igual a 2,5 V corresponde aos valores na ordem de  $V_T$  frequentemente relatados na literatura que variam entre 0,1 a 4 V [15], [18].



**Figura 25:** Curvas de  $I \times V$  em três ciclos de medida sucessivos para os dispositivos de resina epóxi contendo: Em (a) 0,1% em massa de EC. Em (b) 0,2% em massa de EC. Em (d) 0,4% em massa de EC. Em (d) 0,8% em massa de EC. Cada ciclo de varredura de tensão foi representado por uma cor diferente no gráfico. Em (e) é destacado a dependência da corrente em função da concentração e em (f) a dependência de  $V_T$  em função da concentração.

No intervalo de 2,5 a 5 V, o dispositivo não apresenta mais aumentos abruptos da corrente, o que caracteriza que o dispositivo foi gravado. No retorno a 0 V em sentido decrescente da tensão, a curva segue um caminho diferente do que seguiu no início, o que comprova a irreversibilidade do processo para o ciclo positivo.

Tomando-se o intervalo de varredura de tensão que antecede a transição, pode-se estipular a tensão de trabalho do dispositivo para efetuar a leitura da informação tanto gravada



(que corresponde ao estado *ON*) quanto não gravada (que corresponde ao estado *OFF*). Tal valor pode ser definido conforme a necessidade, desde que seja um valor mensurável maior que zero e menor que a tensão de transição, que neste caso é 2,5 V. De forma similar, no intervalo de tensão que ocorre a biestabilidade, pode-se estipular a tensão de trabalho para que se efetue uma gravação mais conveniente e funcional do dispositivo. Na prática, o valor da tensão de gravação pode não ser exatamente o mesmo valor de  $V_T$ . Assim, para encontrar essa tensão de gravação, são necessários alguns testes adicionais que serão discutidos mais adiante.

Geralmente nos dispositivos de memória os testes de irreversibilidade são feitos submetendo as amostras a ciclos negativos de tensão. Ao analisar a varredura do ciclo negativo, é possível ver que a corrente elétrica não sofre quedas abruptas e nem retorna aos níveis iniciais de antes da transição. Logo considera-se que o dispositivo permanece no estado *ON* (ou gravado) permanentemente. Tal comportamento se mantém para os dois ciclos seguintes de variação da tensão entre -5 V a 5 V comportando-se então como uma memória WORM.

Outro parâmetro importante verificado nestes dispositivos é a razão  $I_{ON}/I_{OFF}$ . Este é um parâmetro que serve para distinguir o *bit* 0 do *bit* 1. Valores pequenos dessa razão, menores que uma ordem de grandeza, podem dificultar a distinção desses níveis, impossibilitando a aplicação em memórias. Para os dispositivos contendo as concentrações de 0,2% em massa de EC, a razão  $I_{ON}/I_{OFF}$  calculada foi de  $10^5$ . Este parâmetro não é um valor alto como os obtidos por outros dispositivos que chegaram a razões  $I_{ON}/I_{OFF}$  de  $10^8$  [10] e  $10^9$  [17]. Contudo, a razão encontrada é suficiente para a distinção dos *bits* 0 e 1, sendo igual ou superior à de outros trabalhos (ver Tabela 1).

À par da dependência do funcionamento dos dispositivos de memória com respeito à concentração de EC, verificou-se também a influência de concentrações maiores que 0,2% em massa no comportamento dos parâmetros dos dispositivos. A Figura 25 (c) apresenta os três ciclos de varredura de tensão para a amostra contendo 0,4% em massa de EC. Semelhante a amostra anterior, foi possível ver dois estados diferentes de condutividade elétrica após a transição, que também ocorreu em aproximadamente 2,5 V. No entanto, verificou-se uma pequena diferença em  $I_{ON}$  quando comparado com a amostra anterior. Quando a tensão atinge o valor de 2,5 V, a corrente elétrica aumentou abruptamente para níveis de aproximadamente  $10^{-3}$  A, que é cerca de uma ordem de grandeza maior que a amostra contendo 0,2% em massa de EC. Esse aumento no valor de  $I_{ON}$ , correspondente ao estado de alta condutividade, está relacionado ao aumento da concentração de EC, já que existe a possibilidade de mais caminhos de percolação serem formados devido ao aumento da concentração de EC no

material. Nos intervalos de tensão seguintes o dispositivo não apresenta mais variações abruptas na corrente elétrica, indicando que o dispositivo foi gravado de forma irreversível. A razão  $I_{ON}/I_{OFF}$ , para essa concentração foi calculada para todas as amostras e o valor da média foi estimado em  $10^6$ . Seguindo o estudo com a variação da concentração, a Figura 25 (d) também apresenta os três ciclos de varredura de tensão para a amostra contendo 0,8% em massa de EC. Semelhante às amostras anteriores, foi possível ver dois estados diferentes de condutividade no qual a transição também ocorreu em 2,5 V. Porém, nessa amostra  $I_{ON}$  atinge o valor de aproximadamente  $10^{-2}$  A, que é cerca de duas ordens de grandeza maior que para a concentração de 0,2% em massa de EC. Esse aumento no valor da corrente do estado *ON* comprova agora que  $I_{ON}$  é dependente da concentração de EC. A razão  $I_{ON}/I_{OFF}$ , para essa concentração, foi calculada para todas as amostras e o valor da média foi estimado em  $10^7$ . Os ciclos 2 e 3 comprovam a estabilidade dos dados gravados, pois o dispositivo não apresenta mais variações abruptas na corrente elétrica, o que caracteriza a gravação permanente. A variação das características elétricas em função da concentração é esperada e já descrita em outros estudos [19], [20], que também mostram essa dependência. Contudo, como se tratam de sistemas diferentes (matriz e nanopartículas), cada um apresenta magnitudes de correntes elétricas diferentes.

A Figura 25 (e) destaca os valores de  $I_{ON}$  das amostras em função da concentração de EC. Esse gráfico foi construído a partir dos valores lidos e indicados por setas nas Figuras 25 (a-d), para os quais a tensão de leitura ou trabalho foi estipulada em 2,0 V, que é uma tensão menor que a tensão de transição. Esse gráfico revela um comportamento interessante no qual é possível verificar a dependência crescente de  $I_{ON}$  em função do aumento da concentração de EC. Mesmo considerando os desvios padrões essa tendência é evidente. Esse resultado mostra que não são necessárias grandes quantidades de EC para a resina epóxi apresentar biestabilidade, basta a incorporação de 0,2% em massa de EC para se obter dois níveis de condutividade bem distintos para serem os representativos binários 1 e 0. Contudo, Se for necessário aumentar a razão  $I_{ON}/I_{OFF}$  é possível controlar o valor de  $I_{ON}$  por meio do aumento da concentração de EC. Apesar de 0,2% em massa já ser suficiente para o dispositivo apresentar biestabilidade, amostras contendo 0,4% em massa apresentaram uma maior razão  $I_{ON}/I_{OFF}$  de  $10^6$  quando comparado com a amostras contendo 0,2% em massa, com uma razão  $I_{ON}/I_{OFF}$  de  $10^5$ .

A Figura 25 (f) destaca os valores de  $V_T$  das amostras em função da concentração de EC. Nessa figura são apresentadas somente três concentrações, já que a resina pura e a amostra contendo 0,1% em massa não apresentaram tensão de transição. Observando os

resultados e considerando os desvios padrões, verificou-se que  $V_T$  não apresentou variações em função da concentração de EC permanecendo praticamente próximo a 2,5 V. No entanto, esse parâmetro se mostrou mais sensível à variação da espessura da amostra como pode ser visto nos próximos resultados.

#### 4.8 MEDIDAS $I \times V$ EM FUNÇÃO DA ESPESSURA DOS FILMES CONTENDO EC

Os parâmetros das memórias orgânicas podem mudar com a variação da espessura da camada ativa. Por isso, fez-se necessário um estudo par determinar a dependência de  $V_T$  em função da espessura. Para verificar essa variação foram feitos alguns testes com resina epóxi contendo uma única concentração de 0,4% de EC.

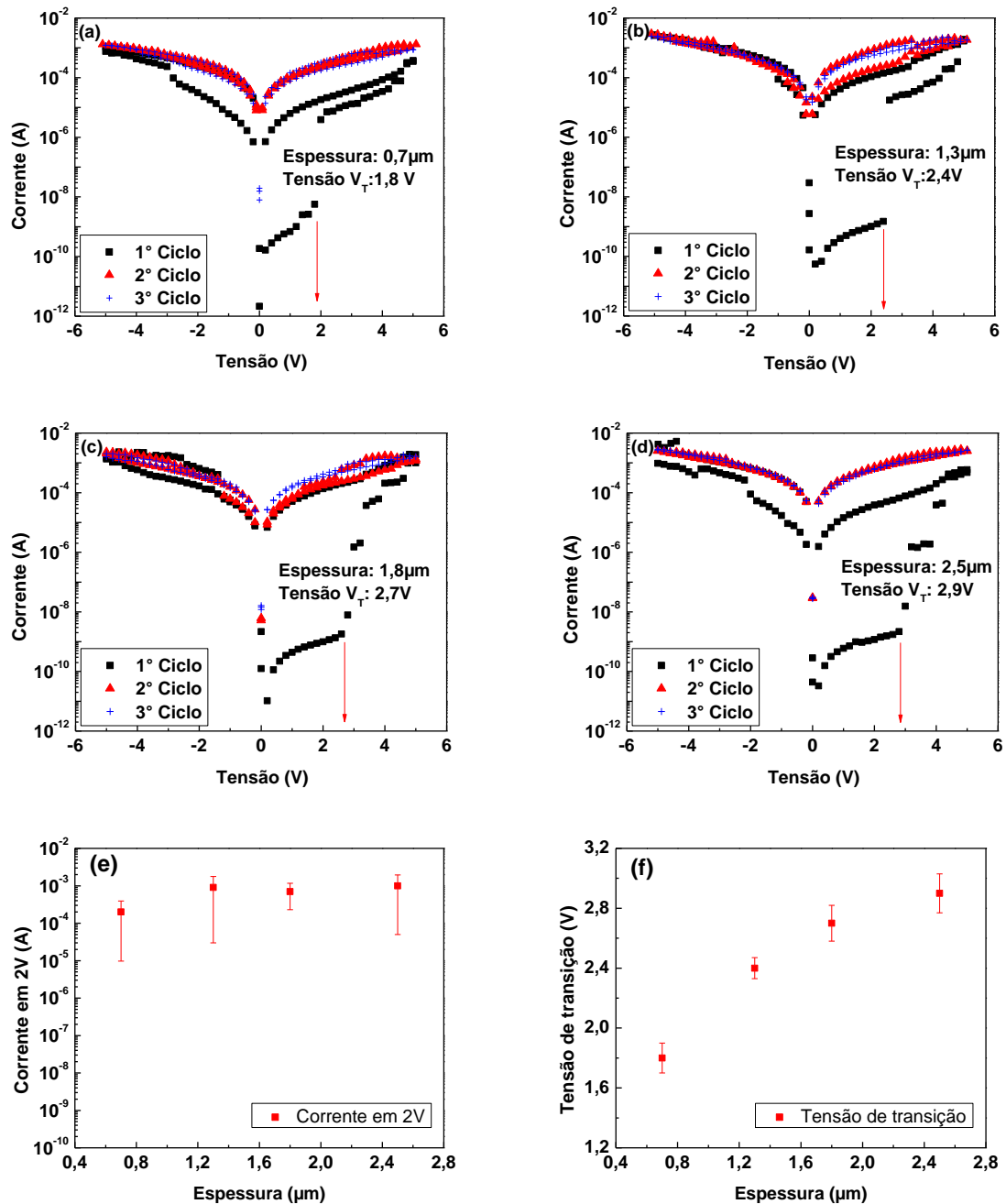
As Figuras 26 (a-d) mostram curvas de  $I \times V$  para quatro espessuras diferentes em torno de 0,7  $\mu\text{m}$  em (a), 1,3  $\mu\text{m}$  em (b), 1,8  $\mu\text{m}$  em (c) e 2,5  $\mu\text{m}$  em (d) fabricados por *spin coating* usando os parâmetros estudados anteriormente e discutidos nos resultados de perfilometria. A caracterização do comportamento biestável foi realizada pela medida da corrente em função da tensão com os mesmos parâmetros usados nas medidas anteriores (ciclo de -5,0 a 5,0 V, passo 20 mV, leituras sucessivas de 200 ms e todas as amostras submetidas a três ciclos de varredura). Nos gráficos das Figuras 26 (a-d) somente estão representadas as médias dos valores da corrente elétrica e tensão medidos de quatro amostras réplica.

A Figura 26 (a) apresenta os três ciclos de varredura de tensão para um dispositivo contendo 0,4% em massa de EC com espessura de 0,7  $\mu\text{m}$ . Já no primeiro ciclo de tensão, representado por pontos em preto, é possível ver dois estados diferentes de condutividade que revelam a transição biestável. A transição da corrente elétrica ocorreu em 1,8 V e nos ciclos seguintes, pontos vermelhos e azuis, o dispositivo não apresentou mais variações abruptas na condutividade. Essa irreversibilidade na corrente elétrica do dispositivo é típica de memórias WORM.

A Figura 26 (b), mostra os três ciclos de varredura de tensão para um dispositivo contendo 0,4% em massa de EC, com espessura de 1,3  $\mu\text{m}$ . Semelhante à medida anterior, a transição também ocorreu já no primeiro ciclo de tensão. Contudo, a transição da corrente elétrica ocorreu em 2,4 V.

Esse aumento em  $V_T$  também foi verificado na Figura 26 (c), que mostra os resultados dos três ciclos de varredura de tensão para o dispositivo fabricado com espessura de 1,8  $\mu\text{m}$ . Foi possível ver que a tensão de transição ocorreu em 2,7 V. O aumento da espessura da camada ativa dos dispositivos se refletiu como um aumento da barreira de material isolante,

como consequência uma tensão maior foi necessária para formar os filamentos de carbono. Essa tendência crescente da tensão de transição se comprovou para espessuras maiores, como pôde ser visto nas medidas da Figura 26 (d). Fabricado com uma espessura de 2,5  $\mu\text{m}$ , Esse dispositivo apresentou uma tensão de transição de 2,9 V. Cada teste foi repetido para quatro amostras e as médias das correntes elétricas foram representadas na Figura 26 (e).



**Figura 26:** Curvas de  $I \times V$  para quatro espessuras diferentes: Em (a) cerca de 0,7  $\mu\text{m}$ . Em (b) cerca de 1,3  $\mu\text{m}$ . Em (c) cerca de 1,8  $\mu\text{m}$ . Em (d) cerca de 2,5  $\mu\text{m}$ . Em (e) é destacado a dependência da corrente em função da espessura e em (f) a dependência de  $V_T$  em função da espessura. Todas fabricadas por spin coating e submetidas a três ciclos de medida sucessivos para um filme epóxi contendo 0,4% em massa de EC

A Figura 26 (e) foi construída a partir dos valores das Figuras 26 (a-d), e destaca os valores de corrente elétrica do estado *ON* para 2 V (tensão usada para efetuar a leitura) em função da espessura das amostras. Esse gráfico revela que a corrente elétrica do estado *ON* não é sensível à variação da espessura da amostra. Já a Figura 26 (f) foi construída a partir dos valores indicados por setas nas Figuras 26 (a-d) e destaca os valores de  $V_T$  com os desvios das amostras em função da espessura. Verifica-se que  $V_T$  aumenta com a espessura, fato também verificado por Miño *et al.* [15]. Esses resultados apontam para a possibilidade de se controlar o valor de  $V_T$ .

Dessas observações, em confronto com os gráficos das Figuras 25 e 26, concluímos que, de fato, a espessura e a concentração de EC são fatores essenciais na determinação do limiar de transição e distinção de estados binários. O valor de  $V_T$ , na ordem de 1,8 a 2,9 V, e o valor da razão  $I_{ON}/I_{OFF}$ , na ordem de  $10^5$  a  $10^7$ , são características elétricas excelentes para permitir a integração destas memórias aos dispositivos eletrônicos convencionais, sem a necessidade da utilização de processos sofisticados, que acarretariam aumento de custos.

#### 4.9 ESTUDO DO TEMPO E DA TENSÃO DE GRAVAÇÃO

Nas medidas de  $I \times V$  os dispositivos são submetidos a uma rampa de tensão crescente com acréscimos de 20 mV nos quais cada incremento de tensão dura 200 ms. Em termos práticos, esse processo é equivalente a submeter os dispositivos a pulsos de escrita com duração de 200 ms, o que não é viável para aplicação em memórias, já que resultaria em um processo de escrita lento quando comparado tempos empregados aos dispositivos atuais em torno de nano segundos. Isso motiva a investigação do processo de gravação com tempos menores. Os valores de tempo dos pulsos estudados nesse trabalho foram de 1000, 500, 200, 100, 50 e 20 ns, estipulados a partir de testes preliminares e também baseados nas referências [10], [17], [18] e [81].

Visto que as tensões de transição das amostras estavam em torno de 1,8 a 2,9 V (Figuras 26 (f)), foi necessário selecionar uma amostra e a partir desta definir as tensões de trabalho tanto de leitura quanto de gravação para os estudos posteriores. Para esse teste foi usada a amostra com espessura de 1,3  $\mu\text{m}$  mostrado na Figura 26 (b), a qual apresentou o menor desvio padrão em  $V_T$ . A partir dos resultados da Figura 26 (b), verificou-se que a tensão de transição se deu em torno de 2,4 V, diante do que estipulou-se a tensão de leitura em 2 V, valor para o qual nenhuma amostra apresentou transição e que está abaixo do limite inferior do desvio padrão da amostra contendo 0,4% em massa de EC. De maneira

semelhante, a tensão de gravação foi estipulada em 3 V, que está acima do limite superior do desvio padrão.

É conveniente imaginar que o processo de gravação dispense de certa quantidade de energia que, por definição, está associado não somente ao tempo do pulso elétrico, mas também à sua amplitude. Diante disso, a influência da variação de tensão do pulso também foi investigada a fim de encontrar um parâmetro limite mínimo de tensão e tempo para o qual um único pulso foi capaz de efetuar a gravação do dispositivo. Para encontrar os melhores parâmetros para efetuar o processo de gravação foram realizados testes com pulsos na forma quadrada de 3, 4, 5 e 6 V.

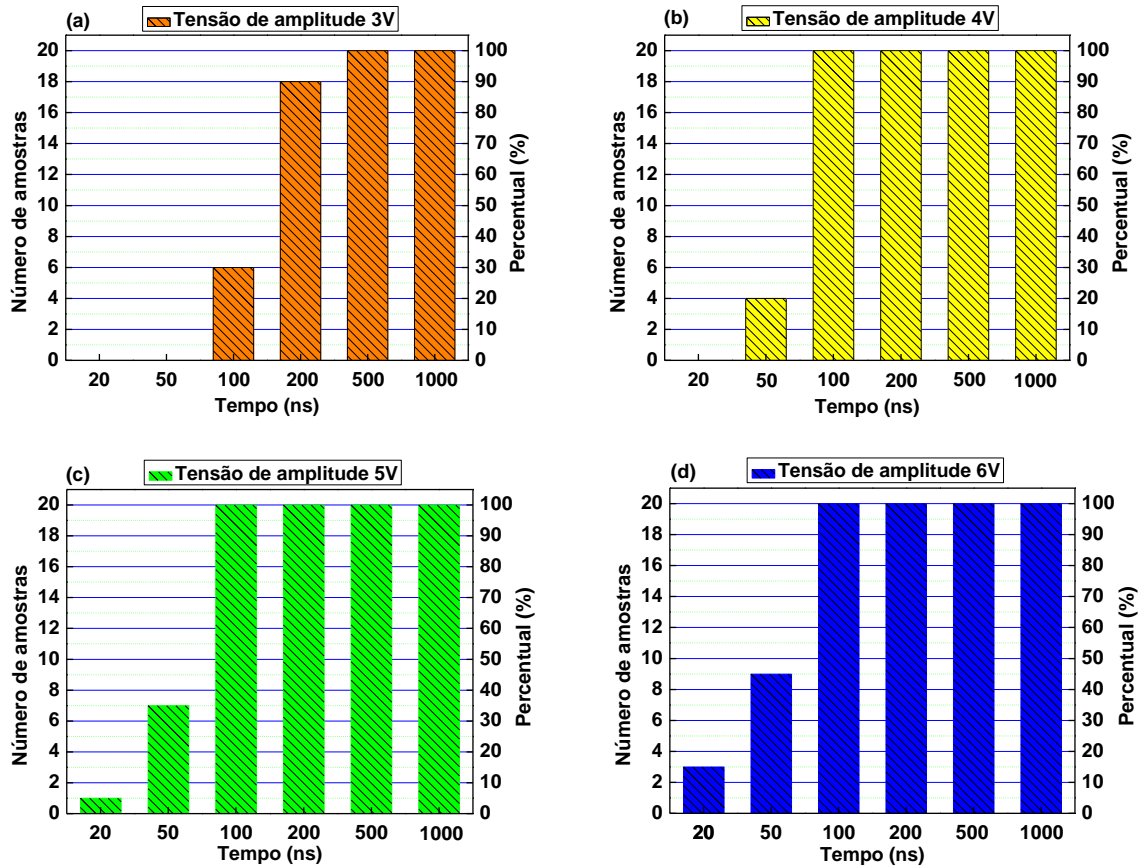
Antes de submeter os dispositivos ao processo de gravação por meio do pulso elétrico único, as amostras foram submetidas a um teste para verificar o funcionamento por meio de uma leitura de  $I \times V$  com pulsos de 2 V para 10 ciclos. Essa medida revelou duas informações importantes: uma é a estabilidade do estado não gravado (*bit* 0), já que a medida de corrente por tensão simula somente a tensão de leitura de 2 V. Com isso, amostras que apresentaram correntes elétricas de (no máximo)  $10^{-9}$  A, características do bit zero, foram consideradas aptas para os testes de gravação. A outra informação, revelou se o dispositivo está apto a ser submetido ao processo de gravação. As amostras que apresentaram corrente de curto circuito acima de  $10^{-9}$  A, decorrente de falhas no processo de fabricação, foram considerados defeituosas e por isso descartadas.

Após submeter os dispositivos ao processo de gravação por meio do pulso elétrico quadrado, as amostras foram submetidas novamente a um teste de verificação por leituras de  $I \times V$  com pulsos de 2 V para 10 ciclos simulando a leitura. Desta vez as medidas revelaram o sucesso ou falha do processo de gravação. Nas situações em que a amostra apresentou corrente elétrica em torno de  $10^{-9}$  A para a leitura de 2 V, o processo de gravação foi considerado falho. Já nas situações em que a amostra apresentou corrente elétrica em torno de  $10^{-4}$  A ou maior para 2 V, o processo de gravação foi considerado válido que resulta em uma amostra gravada.

A confiabilidade do processo de gravação é uma característica fundamental para viabilizar a aplicação dos dispositivos de memória em equipamentos eletrônicos. Dispositivos de memória susceptíveis a erros no processo de gravação podem causar grandes transtornos em equipamentos eletrônicos. Portanto foi importante definir parâmetros de gravação capazes de efetuar esse processo sem ocorrência de erros. Para garantir essa confiabilidade e reprodutibilidade dos dados obtidos nas medidas foram fabricados e testados 20 dispositivos de memória para cada parâmetro. Diante dessa necessidade de confiabilidade, nos testes

seguintes, foram usados somente parâmetros capazes de gravar todas as amostras do conjunto representando 100% de sucesso.

Os dados obtidos nessa análise estão representados nos histogramas das Figuras 27 (a-d), condensando os resultados obtidos para conjuntos de dispositivos submetidos a quatro valores de tensão diferentes: 3 V em (a), 4 V em (b), 5 V em (c) e 6 V em (d), e para tempos de duração de pulso de 1000, 500, 200, 100, 50 e 20 ns.



**Figura 27:** Estatísticas dos resultados das amostras contendo 0,4% em massa de EC com espessura de 1,3  $\mu\text{m}$  que resume o número de sucesso ou falha no processo de gravação. Em (a) as amostras submetidas a 3 V. Em (b) as amostras submetidas a 4 V. Em (c) as amostras submetidas a 5 V e em (d) as amostras submetidas a 6 V. Todas testadas com pulsos de duração de 1000, 500, 200, 100, 50 e 20 ns.

A Figura 27 (a) representa os resultados obtidos para o conjunto de amostras submetidas a pulsos com amplitude de tensão de 3 V com duração de 1000, 500, 200, 100, 50 e 20 ns. Verificou-se que todos os dispositivos submetidos a pulsos com duração de 1000 e 500 ns apresentaram a transição de corrente elétrica do valor de  $10^{-9}$  A, antes do pulso, para  $10^{-4}$  A ou mais depois do pulso, o que foi considerado como 100% de sucesso no processo de gravação. Contudo, para pulsos com tempos menores nem todas as amostras foram gravadas, como pode ser visto para os pulsos de 200 ns em que 18 amostras foram gravadas. Apesar de representar um percentual alto de 90%, a ocorrência de falhas em 10% poderia causar transtornos ao funcionamento do equipamento que utilizar esses dispositivos. A ocorrência de

falhas no processo de gravação fica mais evidente para tempos de 100 ns, no qual somente 6 amostras foram gravadas, o que representa um percentual ainda menor de 30% de sucesso, inviabilizando esses parâmetros para uso no processo de gravação dos dispositivos. Essa tendência crescente de falhas com a diminuição da amplitude do pulso de tensão foi comprovada para os tempos de 50 e 20 ns, nos quais nenhuma amostra foi gravada (representando 0% de sucesso no processo de gravação dos dispositivos).

Esse primeiro teste já mostra resultados interessantes que podem ser usados para direcionar a aplicação destes dispositivos. Por exemplo, caso esses dispositivos fossem aplicados a um projeto eletrônico em que a tensão de gravação fosse estipulada em 3 V, a duração do pulso para efetuar a gravação deveria ser no mínimo de 500 ns. Esse tempo corresponde a uma taxa de gravação de 2 Mb/s que é considerada lenta quando comparada com um CD-52X (7,8 MB/s). Com o objetivo aumentar a taxa de gravação, foi realizada uma investigação aumentando a tensão do pulso de gravação.

A Figura 27 (b) representa os resultados obtidos para o conjunto de amostras submetidas a tensão de gravação de 4 V para pulsos de duração de 1000, 500, 200, 100, 50 e 20 ns. Para essa amplitude de tensão, verificou-se que todas as amostras submetidas a pulsos com duração de 1000, 500, 200, 100 ns foram gravadas resultando em 100% de sucesso. Para os pulsos com duração de 50 ns somente quatro amostras foram gravadas, e para tempos de 20 ns nenhuma amostra foi gravada. De forma semelhante à análise anterior, dispositivos submetidos a uma tensão de gravação de 4 V devem ter no mínimo uma duração de 100 ns, que corresponde à taxa de gravação de 10 Mb/s. Apesar de ainda ser lenta quando comparada aos dispositivos comerciais, já representa um avanço em nossos estudos comparativos. A partir desses resultados verificou-se que a taxa de escrita pode ser dependente da amplitude de tensão do pulso. Diante disso, e motivados por buscar uma taxa de escrita ainda maior, foram testados mais dois valores de tensão.

A Figura 27 (c) mostra os resultados obtidos para o conjunto de amostras submetidas a pulsos com amplitude de tensão de 5 V com duração de 1000, 500, 200, 100, 50 e 20 ns. Para essa amplitude de tensão, todos os dispositivos submetidos a pulsos com duração de 1000, 500, 200, 100 ns foram gravados, resultando em um sucesso de 100%. Uma pequena diferença no número de amostras gravadas para tempos menores foi observada para pulsos com duração de 50 ns, em que sete amostras foram gravadas, e para tempos de 20 ns, com apenas um sucesso (5% de sucesso na gravação). Contrariamente ao esperado, o aumento de tensão neste caso não reduziu o tempo de gravação, e assim a taxa de gravação se manteve a mesma para 5 V e 4 V.



A Figura 27 (d) mostra os resultados obtidos para o conjunto de dispositivos submetidos a pulsos com amplitude de tensão de 6 V com durações de 1000, 500, 200, 100, 50 e 20 ns. Novamente verificou-se que todos os dispositivos submetidos a pulsos com duração de 1000, 500, 200, 100 ns foram gravados. Para pulsos com duração de 50 ns, somente nove amostras (45%) foram gravadas, e para 20 ns apenas três (15%). Esses resultados são semelhantes aos discutidos anteriormente e mostram que existe um tempo limite para o processo de gravação.

É importante mencionar que existe uma variação da tensão de gravação para tempos de duração do pulso diferentes. Enquanto que para um pulso de 200 ms a transição ocorreu em torno de 2,5 V (durante a medida  $I \times V$ ), para um pulso de 200 ns foi necessária uma amplitude de 3V. Já para um pulso de 100 ns, foi necessária uma amplitude ainda maior, neste caso, de 4 V. Assim, aumentar a tensão do pulso de gravação pode ser uma alternativa rápida e barata para aumentar a taxa de gravação, visto que um aumento na tensão não requer circuitos sofisticados. Esse valor de tempo de duração do pulso de 100 ns obtido para 4 V se mostra muito interessante, uma vez que é um valor da ordem e até menor que os valores reportados por outros autores como, por exemplo, 200 ns [16] 400 ns [81], 580 ns [10], 700 ns [18] e 2  $\mu$ s [17].

#### 4.10 ESTUDO DA ESTABILIDADE DOS DADOS EM FUNÇÃO DO TEMPO

Verificar a estabilidade dos dados de um dispositivo de memória é uma importante informação para aplicação em dispositivos eletrônicos. A caracterização da estabilidade dos dados das amostras foi realizada por meio de uma sequência de pulsos elétricos simulando um processo de leitura de dados antes da gravação e depois da gravação. Cada amostra foi submetida a uma sequência de pulsos durante 24 horas. O teste de leitura de *bit zero* e do *bit um* foi realizado por meio de pulsos de 2 V de amplitude com duração de 1 s na forma de onda quadrada com período de 2 s. Para cada pulso foi registrada a corrente elétrica que circulava pela amostra no instante que a tensão atingiu o valor de 2 V. As Figuras 28 (a-b) foram construídas com os valores da corrente elétrica para tensão de 2 V em função do tempo.

A Figura 28 (a) mostra o processo de transição do *bit* “0” para o *bit* “1” de um dispositivo de memória durante uma medida de leitura  $I$  por  $t$ . O esquema do circuito eletrônico inserido a esquerda da Figura 28 (a) mostra como foi realizado o processo de leitura e de gravação dos dispositivos. Quando a chave “S” estava na posição “1”, os dispositivos estavam sendo submetidos ao processo de leitura simulado por uma fonte pulsante gerando pulsos quadrados de 2 V com período de 2 s. Nesta configuração foi

possível verificar que a intensidade de corrente registrada pelo amperímetro se manteve estável na ordem de  $10^{-9}$  A. O monitoramento da corrente elétrica, realizado durante uma hora, mostra que os dispositivos, mesmo submetidos ao processo de leitura, não mudam seu estado *OFF* o que garante o funcionamento correto das memórias.

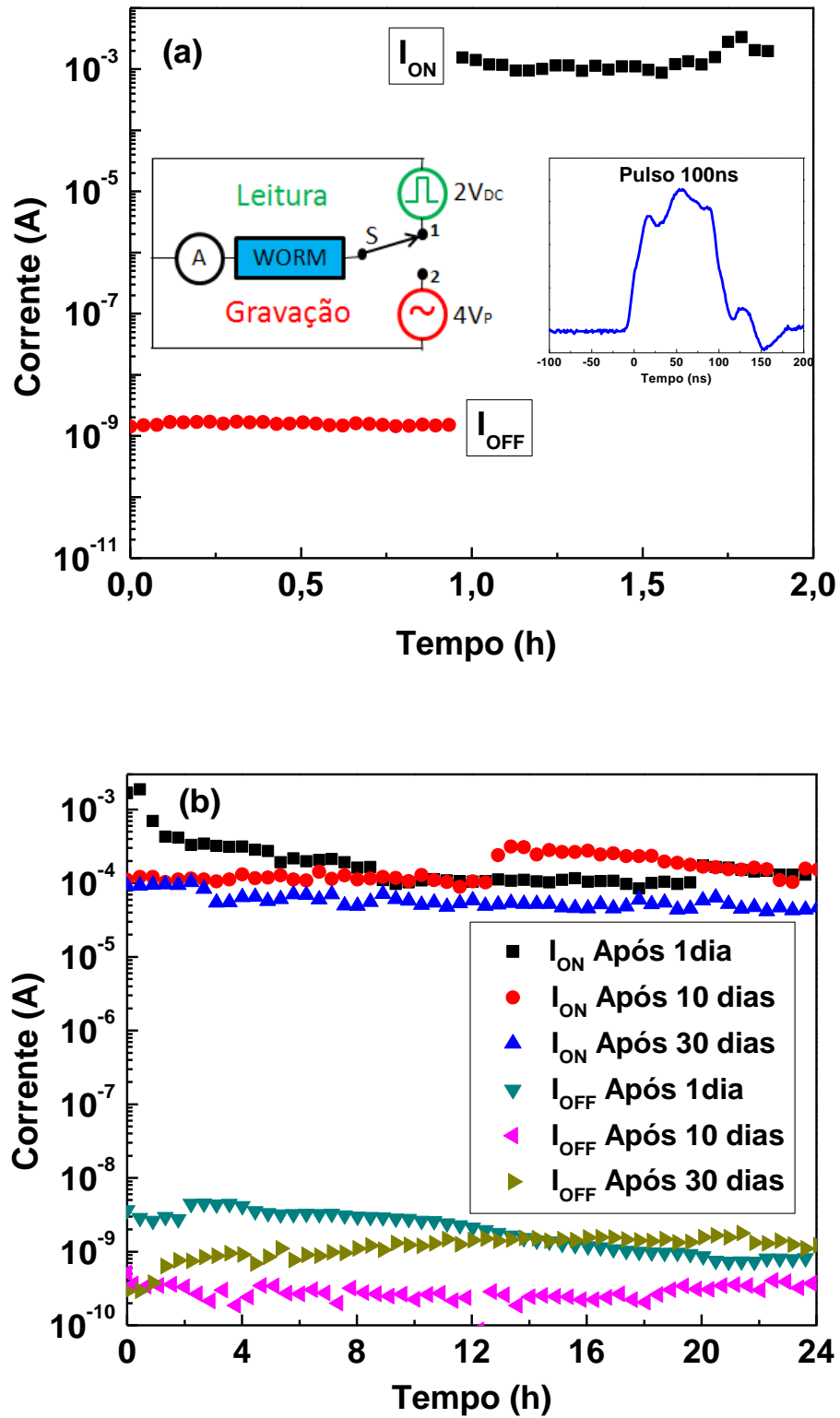
Quando a chave “S” foi colocada na posição “2”, os dispositivos foram conectados ao gerador de sinais que submeteu a amostra ao processo de gravação. Nessa configuração os dispositivos foram submetidos a um único pulso quadrado de 4 V durante 100 ns, sinal mostrado à direita da Figura 28 (a) e, logo em seguida, a chave “S” retornou à posição “1”, mantendo-se então nessa configuração para continuar o processo de leitura do dispositivo.

Após o pulso de gravação, foi possível verificar que a intensidade de corrente registrada pelo amperímetro se manteve estável na ordem de  $10^{-3}$  A. O monitoramento da corrente elétrica foi realizado por mais uma hora e mostrou que os dispositivos submetidos ao processo de gravação apresentaram uma transição de  $10^{-9}$  A para  $10^{-3}$  A, sendo mantido o valor da corrente elétrica estável até o fim da medida, caracterizando a estabilidade do estado *ON*.

Durante os testes de gravação dos dispositivos, percebeu-se que após alguns dias os dispositivos não apresentavam mais a transição de *bit* 0 para *bit* 1 após serem submetidos ao pulso de gravação, fato esse também confirmado nas varreduras  $I \times V$  de -5 V até 5 V. Um possível motivo para esse comportamento é que a última camada fina de Al (100 nm) depositada como eletrodo sobre o dispositivo possa ter sofrido oxidação, alterando as propriedades condutoras do eletrodo. Na tentativa de minimizar esse problema, encapsulou-se os dispositivos com a própria resina epóxi pura, o que de fato resolveu o problema.

Alguns dispositivos foram fabricados e encapsulados com a resina pura, depositada manualmente com uma pipeta (ver Figura 15 (e)). Testes mostraram que após 10 dias as características elétricas dos dispositivos estavam preservadas, comprovando que a oxidação do Al foi o fator responsável pela degradação dos dispositivos.

Para fazer o teste de estabilidade dos dados em função do tempo foram selecionados dois dispositivos, um já gravado e outro não gravado. Então cada um desses dispositivos foi submetido a três medidas de leitura durante 24 h. A primeira medida foi realizada após um dia do processo de gravação, a segunda após dez dias, e a terceira após trinta dias. Os resultados são mostrados na Figura 28 (b).



**Figura 28:** Estabilidade dos dados em função do tempo para amostras contendo 0,4% em massa de EC com espessura de 1,3  $\mu\text{m}$ . O degrau em (a) mostra transição do *bit* 0 para o *bit* 1 de um dispositivo de memória e o esquema do circuito eletrônico usado para realizar o processo de gravação também é mostrado. Já em (b) mostra as curvas de estabilidade de dois dispositivos um gravado e outro não gravado submetido a testes de leitura em função do tempo.

Os pontos em torno de  $10^{-4}$  A mostrados na Figura 28 (b) representam a corrente elétrica do dispositivo gravado, e os pontos em torno de  $10^{-9}$  A representam os valores de corrente elétrica do dispositivo antes da gravação. Considerando a grande quantidade de pontos adquirida nessas leituras durante 24 h, apenas parte representativa dos dados adquiridos é apresentada, para facilitar a visualização. O conjunto de pontos representado pela cor preta mostra o comportamento da corrente elétrica da amostra gravada submetida ao primeiro processo de leitura realizado um dia depois da gravação. É possível perceber que, no início da medida, a corrente elétrica apresenta patamares na ordem de  $10^{-3}$  A e que vai diminuindo até  $10^{-4}$  A ao término de 24 h. Essa variação pode estar associada às flutuações de medida que são características do próprio equipamento e aparato experimental. Mesmo esse decréscimo sendo de uma ordem de grandeza não dificultou a distinção entre o *bit* 0 e o *bit* 1. O conjunto de pontos representado pela cor vermelha mostra o comportamento da corrente elétrica da amostra gravada para o segundo processo de leitura realizado 10 dias depois da gravação da amostra. É possível perceber que o valor da corrente elétrica parte de  $10^{-4}$  A, que é o mesmo valor apresentado ao final da primeira medida realizada 1 dia após a gravação. Seu comportamento permanece estável até cerca de 12 h, quando apresenta um pequeno acréscimo que não ultrapassa uma ordem de grandeza. Mesmo com essa variação ao final de 24 h a corrente ainda permaneceu próximo de  $10^{-4}$  A. Os pontos representados pela cor azul mostram o comportamento da corrente elétrica da amostra gravada para o terceiro e último processo de leitura realizada 30 dias depois da gravação. Como já foi observado nas medidas anteriores o valor da corrente elétrica no início da medida continua apresentando o valor de  $10^{-3}$  A que é o mesmo valor apresentado ao final da segunda medida. Ao final de 24 h, a medida da corrente elétrica apresenta uma pequena queda menor que uma ordem de grandeza que não representa uma variação que possa atrapalhar o funcionamento do dispositivo de memória e a distinção dos *bits* 0 e 1.

A estabilidade dos dados também foi verificada nos dispositivos não gravados. Os três conjuntos de pontos representados pelas cores verdes, salmão e rosa mostram valores de corrente elétrica variando na ordem de  $10^{-10}$  A a  $10^{-9}$  A. Os resultados mostraram que mesmo após 30 dias a razão  $I_{ON}/I_{OFF}$  dos dispositivos encapsulados ainda apresentaram valores na ordem de  $10^4$  A, o que representa um resultado excelente para a aplicação em memórias orgânicas. A estabilidade dos dados por pelo menos 30 dias representa um bom potencial no sentido de uma aplicação tecnológica.

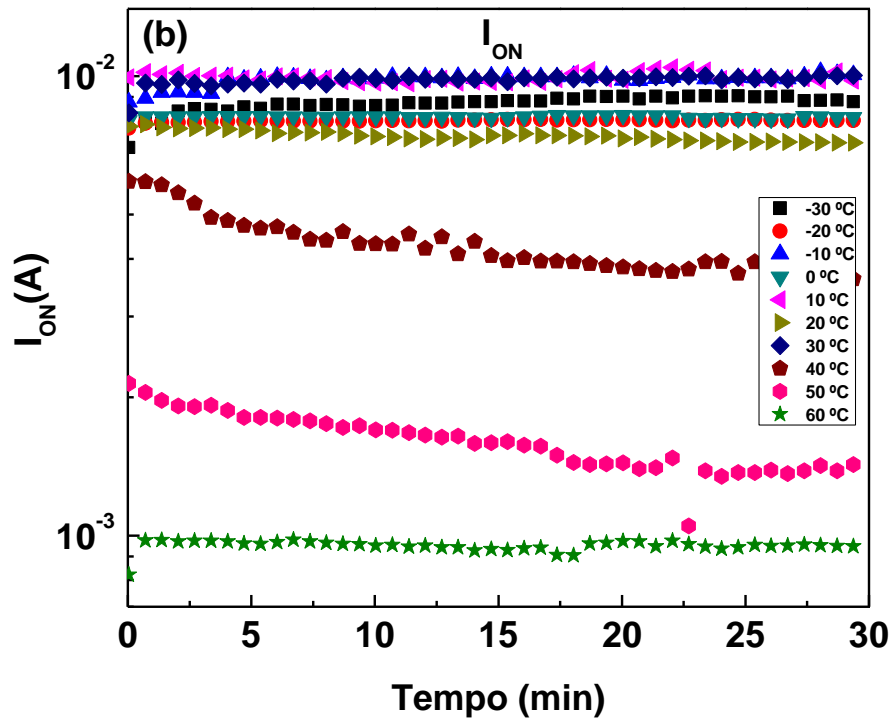
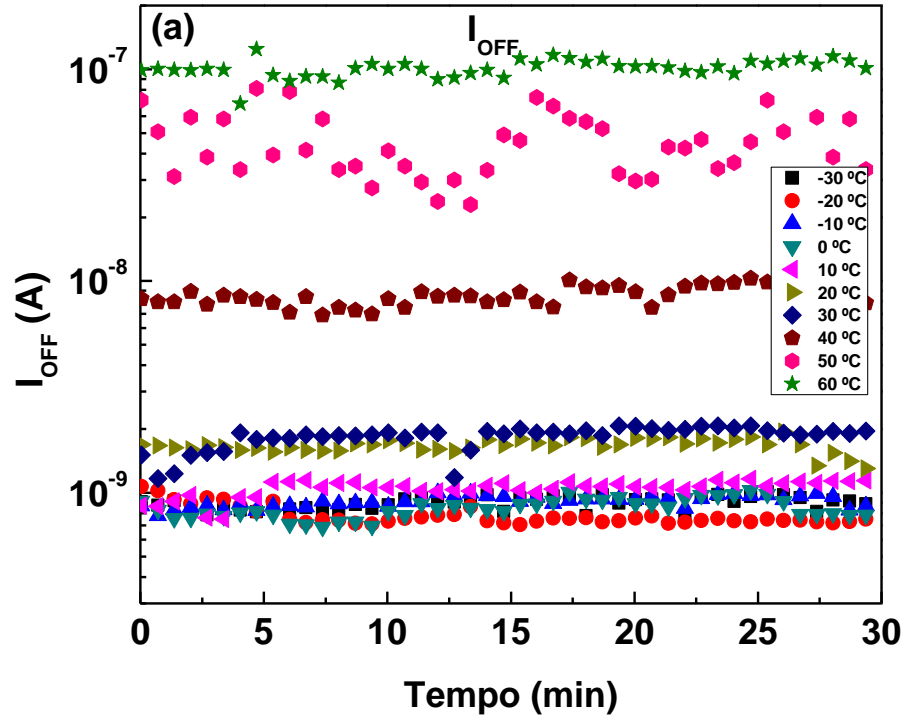
Um estudo da estabilidade dos dados em função da temperatura também foi investigado mais profundamente e é discutido com detalhes na próxima seção.

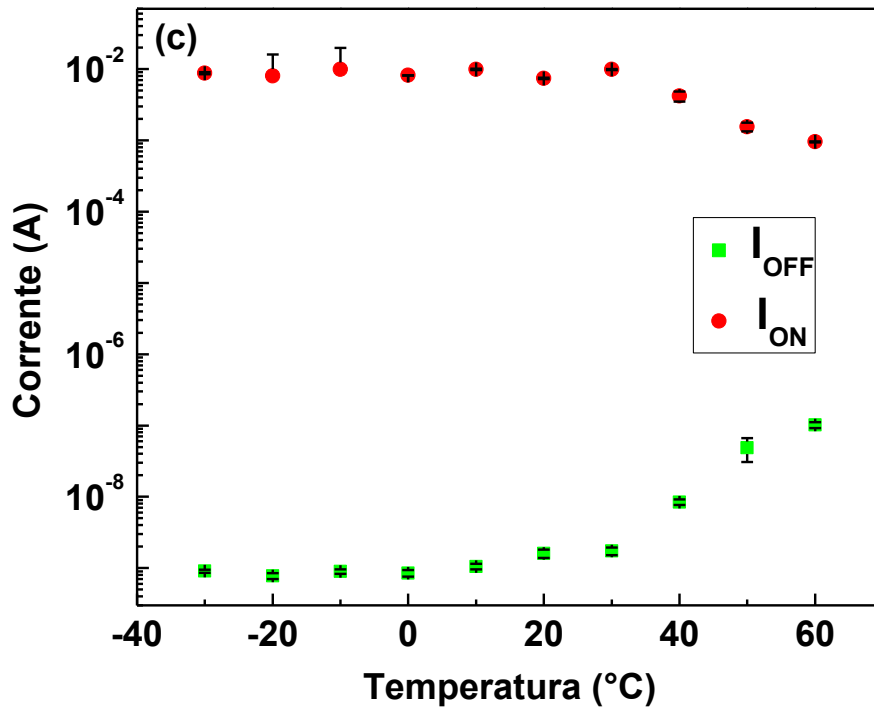
#### 4.11 ESTABILIDADE DOS DADOS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Considerando possíveis aplicações comerciais, verificou-se o comportamento dos dispositivos quando submetidos a diferentes temperaturas de trabalho. Para realizar esse estudo, dois dispositivos, um gravado e outro não gravado, foram testados dentro de um criostato. De maneira semelhante ao estudo anterior, a estabilidade dos dados em função da temperatura dos *bits* “1” e “0” foi monitorada submetendo os dispositivos a uma sequência de pulsos quadrados de 2 V. Cada amostra foi submetida a 10 diferentes valores de temperatura na faixa de  $-30$  a  $+60$  °C. Em cada temperatura, pulsos de tensão foram aplicados ao dispositivo, simulando uma leitura, durante 30 minutos.

A Figura 29 (a) mostra o comportamento da corrente elétrica no dispositivo não gravado. Verifica-se que de  $-30$  a  $+30$  °C a corrente elétrica é estável em torno de  $10^{-9}$  A. De  $+30$  até  $+60$  °C a corrente aumenta monotonicamente, até chegar a  $\sim 10^{-6}$  A.

A Figura 29 (b) mostra o comportamento da corrente elétrica no dispositivo gravado. Também na mesma janela de temperaturas de  $-30$  a  $+30$  °C a corrente elétrica se mantém estável, agora em torno de  $10^{-2}$  A. Entretanto, de  $+30$  até  $+60$  °C a corrente passa a diminuir monotonicamente, até chegar a  $\sim 10^{-3}$  A.





**Figura 29:** Estabilidade dos dados em função da temperatura para amostras contendo 0,4% em massa de EC e espessura de 1,3  $\mu\text{m}$ . Em (a) é mostrado o comportamento da corrente elétrica para uma amostra não gravada. Em (b) é mostrado o comportamento da corrente elétrica para uma amostra gravada. Em (c) fica evidente a aproximação das correntes elétricas e a diminuição dos razões de corrente em função da temperatura.

A Figura 29 (c) consolida os resultados dos outros dois gráficos (Figuras 29 (a) e (b)), apresentando os valores médios das correntes para cada temperatura. Para temperaturas na faixa de  $-30$  a  $+30$   $^{\circ}\text{C}$ , a razão  $I_{ON}/I_{OFF}$  atinge a cifra de  $10^7$ , e com o aumento da temperatura diminuiu progressivamente até atingir o valor de  $10^4$  a  $+60$   $^{\circ}\text{C}$ . Nos diferentes dispositivos reportados na literatura, pouco se discute sobre a influência da temperatura no funcionamento dos dispositivos [14], [15], [19], [20], [33]. Como verificamos, a temperatura impacta diretamente no funcionamento dos dispositivos sem comprometer a estabilidade dos dados, mas a faixa de temperatura estudada garante um bom valor de razão  $I_{ON}/I_{OFF}$  de no mínimo  $10^4$ .

## **CONCLUSÕES**



## CONCLUSÕES

Criar dispositivos com biestabilidade elétrica a partir de resina epóxi aliada a nanoestruturas de carbono foi um grande desafio neste trabalho. As várias tentativas incorporando somente nanotubos de carbono e grafeno na resina epóxi resultaram em, no máximo, materiais com condutividade alterada, mas que em nenhum momento apresentaram biestabilidade. Esses resultados preliminares quase desencorajaram a sequência de estudos com a resina epóxi. Na tentativa de não usar agentes dispersantes em prol da simplicidade do processamento foram testadas EC que, contrariamente ao caso das outras nanoestruturas, apresentaram a melhor estabilidade em suspensão na acetona. Além disso, a inspeção por microscopia óptica revelou que o nanocompósito de resina epóxi com EC apresentou menor tamanho de aglomerados, e que sua distribuição na matriz de resina era melhor que no caso de nanotubos de carbono e grafeno. No entanto, o resultado mais importante foi a constatação de que esse nanocompósito apresenta biestabilidade elétrica.

A outra grande dificuldade, a de se fabricar filmes de espessura nanométrica – certamente associada à alta viscosidade da resina epóxi, foi contornada diluindo-se a resina em acetona. No entanto, esse procedimento teve que ser controlado, em face do surgimento de deformações na superfície dos filmes imediatamente após o processo de deposição por *spin coating*, devido à alta razão de evaporação do solvente. Outro problema que afetou a topografia de superfície dos filmes foi intrínseco ao próprio processo de reticulação da resina epóxi, gerando irregularidades na superfície. Esse problema foi solucionado deixando a solução contendo resina, endurecedor e EC repousar por alguns dias antes de se proceder a deposição.

O estudo da variação da concentração de EC revelou-se também importante na obtenção de biestabilidade elétrica, revelando que razões em massa de 0,2% de EC na resina são suficientes para o aparecimento dessa característica, possibilitando selecionar entre dois estados de condutividade muito distintos com uma razão  $I_{ON}/I_{OFF}$  na ordem de  $10^5$ . Além disso, verificou-se que a variação da concentração de EC possibilita controlar o valor da corrente do estado *ON*, que por consequência permite controlar a razão  $I_{ON}/I_{OFF}$  das amostras e adequá-las conforme necessidade do projeto.

Outra característica que influenciou diretamente os parâmetros do dispositivo é a espessura da amostra. Verificou-se que a tensão de transição  $V_T$  entre os estados isolante e condutivo apresentou um comportamento crescente em função da espessura. Mesmo com essa variação os valores de  $V_T$ , permaneceram na ordem de 1,8 a 2,9 V, que são características

elétricas excelentes que permitir a integração destes aos dispositivos na eletrônica convencional.

Os resultados mostraram também que nem sempre a tensão de transição é a mais adequada para efetuar a gravação dos dispositivos. Verificou-se neste trabalho que tensões maiores que  $V_T$  são capazes de efetuar gravações mais rápidas. Por exemplo, a tensão de 4,0 V pode gravar um dispositivo em até 100 ns.

Dispositivos encapsulados com a própria resina epóxi em seu estado puro revelaram a preservação dos dados por pelo menos 30 dias, após o que a razão  $I_{ON}/I_{OFF}$  ainda apresentaram valores na ordem de  $10^4$  o que representa um resultado excelente para a aplicação em memórias orgânicas.

Os estudos com variação da temperatura considerando uma janela de operação na faixa de  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  revelaram que as condutividades dos dispositivos seja o estado *ON* ou *OFF* é afetada. Para abaixo de  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a razão  $I_{ON}/I_{OFF}$  conserva-se constante e da ordem de  $10^7$ , a partir do que decai exponencialmente chegando a  $10^4$  à temperatura de  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Contudo, mesmo nessas condições a distinção dos *bits* 0 e 1 ainda é bem evidente, significando que o funcionamento dos dispositivos de memória não é comprometido.

Em resumo, o verificou-se um bom desempenho elétrico dos dispositivos fabricados com o nanocompósito de resina epóxi com EC para a aplicação em memórias orgânicas, que aponta para o sucesso da técnica de processamento “AW1”, podendo assim representar uma grande contribuição na área de memórias orgânicas.

## **TRABALHOS FUTUROS**

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As sugestões para trabalhos futuros foram descritas aqui com base nos estudos que não pude fazer por falta de tempo, materiais e instrumentos. Dentre as sugestões estão:

Estudar sistematicamente os *tempos de leitura* dos *bits* gravados e não gravados, avaliando a eficiência dos dispositivos no que diz respeito à rapidez nesse estágio.

Estudar o *rendimento* do processo, por meio de um estudo estatístico do número de dispositivos “*as growth*” que apresentam níveis adequados de condutividade previamente ao processo de gravação (estado de condutividade baixa), e após o processo de gravação (estado de condutividade alta), em relação ao número total de dispositivos de um lote fabricado.

Avaliar o impacto da mudança das dimensões dos eletrodos no desempenho dos dispositivos – se é que essas dimensões impactam significativamente em tal –, tendo-se como meta a *miniaturização* dos dispositivos em prol de um aumento da densidade de informação armazenada por unidade de área. Além disso, testaremos também eletrodos constituídos de outros materiais.

Avaliar a possibilidade da redução da espessura dos filmes à escala nanométrica, com a finalidade de reduzir o consumo de material, aumentar a densidade de *bits* por volume, e eventualmente reduzir a tensão de transição  $V_T$ , em benefício do custo energético do processo de gravação.

Testar o uso de surfactantes com o objetivo de melhorar ainda mais a homogeneidade da dispersão das EC na matriz, o que pode ser especialmente importante ou até crucial no processo de miniaturização dos dispositivos, conservadas as suas características elétricas básicas essenciais para o desenvolvimento de memórias orgânicas.

Testar o emprego de outras nanoestruturas, como por exemplo, nanopartículas metálicas, que podem ser obtidas de maneira simples, rápida e ecologicamente “amigável” por processos de ablação por laser.

## REFERÊNCIAS

- [1] Z. Inc., “The History of Computer Storage from 1938 - 2013,” 2013. <http://www.zetta.net/history-of-computer-storage/>. [01/08/2015].
- [2] Maurice V. Wilkes, “History of Memory and Storage Systems,” 2014. [http://ethw.org/History\\_of\\_Memory\\_and\\_Storage\\_Systems](http://ethw.org/History_of_Memory_and_Storage_Systems). [10/08/2015].
- [3] VÍTOR M., “The History of Digital Storage,” 2013. <http://pplware.sapo.pt/internet/a-historia-do-armazenamento-digital/>. [10/08/2015].
- [4] Q.-D. Ling, D.-J. Liaw, C. Zhu, D. S.-H. Chan, E.-T. Kang, and K.-G. Neoh, “Polymer electronic memories: Materials, devices and mechanisms,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 33, pp. 917–978, 2008.
- [5] J. C. Scott and L. D. Bozano, “Nonvolatile Memory Elements Based on Organic Materials,” *Adv. Mater.*, vol. 19, pp. 1452–1463, 2007.
- [6] T. W. Kim, Y. Yang, F. Li, and W. L. Kwan, “Electrical memory devices based on inorganic/organic nanocomposites,” *NPG Asia Mater.*, vol. 4, pp. 1–12, 2012.
- [7] B. Cho, S. Song, Y. Ji, T.-W. Kim, and T. Lee, “Organic Resistive Memory Devices: Performance Enhancement, Integration, and Advanced Architectures,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, pp. 2806–2829, 2011.
- [8] S. Song, B. Cho, T.-W. Kim, Y. Ji, M. Jo, G. Wang, M. Choe, Y. H. Kahng, H. Hwang, and T. Lee, “Three-dimensional integration of organic resistive memory devices,” *Adv. Mater.*, vol. 22, pp. 5048–52, 2010.
- [9] F. Pan, S. Gao, C. Chen, C. Song, and F. Zeng, “Recent progress in resistive random access memories: Materials, switching mechanisms, and performance,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 83, pp. 1–59, 2014.
- [10] W. S. Machado, M. a. Mamo, N. J. Coville, and I. A. Hümmelgen, “The OFF to ON switching time and ON state consolidation in write-once-read-many-times memory devices based on doped and undoped carbon-sphere/polymer composites,” *Thin Solid Films*, vol. 520, pp. 4427–4431, 2012.
- [11] H. Sun, Q. Liu, C. Li, S. Long, H. Lv, C. Bi, Z. Huo, L. Li, and M. Liu, “Direct observation of conversion between threshold switching and memory switching induced by conductive filament morphology,” *Adv. Funct. Mater.*, pp. 5679–5686, 2014.

- [12] Y. Yang, P. Gao, S. Gaba, T. Chang, X. Pan, and W. Lu, "Observation of conducting filament growth in nanoscale resistive memories," *Nat. Commun.*, vol. 3, p. 732, 2012.
- [13] L. Ma, S. Pyo, J. Ouyang, Q. Xu, and Y. Yang, "Nonvolatile electrical bistability of organic/metal-nanocluster/organic system," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, p. 1419, 2003.
- [14] J. A. Ávila-Niño, E. Segura-Cárdenas, A. O. Sustaita, I. Cruz-Cruz, R. López-Sandoval, and M. Reyes-Reyes, "Nonvolatile write-once-read-many-times memory device with functionalized-nanoshells/PEDOT:PSS nanocomposites," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 176, pp. 462–466, 2011.
- [15] J. A. Ávila-Niño, W. S. Machado, A. O. Sustaita, E. Segura-Cardenas, M. Reyes-Reyes, R. López-Sandoval, and I. A. Hümmelgen, "Organic low voltage rewritable memory device based on PEDOT:PSS/f-MWCNTs thin film," *Org. Electron.*, vol. 13, pp. 2582–2588, 2012.
- [16] I. A. Hümmelgen, N. J. Coville, I. Cruz-Cruz, and R. Rodrigues, "Carbon nanostructures in organic WORM memory devices," *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, pp. 1–3, 2014.
- [17] M. A. Mamo, W. S. Machado, W. a. L. van Otterlo, N. J. Coville, and I. A. Hümmelgen, "Simple write-once-read-many-times memory device based on a carbon sphere-poly(vinylphenol) composite," *Org. Electron.*, vol. 11, pp. 1858–1863, 2010.
- [18] M. A. Mamo, A. O. Sustaita, N. J. Coville, and I. A. Hümmelgen, "Polymer composite of poly(vinyl phenol)-reduced graphene oxide reduced by vitamin C in low energy consuming write-once-read-many times memory devices," *Org. Electron.*, vol. 14, pp. 175–181, 2013.
- [19] M. A. Mamo, A. O. Sustaita, Z. N. Tetana, N. J. Coville, and I. A. Hümmelgen, "Nitrogen-doped, boron-doped and undoped multiwalled carbon nanotube/polymer composites in WORM memory devices," *Nanotechnology*, vol. 24, pp. 1–7, 2013.
- [20] Q. Zhang, J. Pan, X. Yi, L. Li, and S. Shang, "Nonvolatile memory devices based on electrical conductance tuning in poly(N-vinylcarbazole)-graphene composites," *Org. Electron.*, vol. 13, pp. 1289–1295, 2012.
- [21] S. K. Hwang, J. R. Choi, I. Bae, I. Hwang, S. M. Cho, J. Huh, and C. Park, "High-temperature operating non-volatile memory of printable single-wall carbon nanotubes self-assembled with a conjugate block copolymer," *Small*, vol. 9, pp. 831–837, 2013.
- [22] H. Jo, J. Ko, J. A. Lim, H. J. Chang, and Y. S. Kim, "Organic nonvolatile resistive switching memory based on molecularly entrapped fullerene derivative within a

- diblock copolymer nanostructure.,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 34, pp. 355–361, 2013.
- [23] S. Paul, A. Kanwal, and M. Chhowalla, “Memory effect in thin films of insulating polymer and C 60 nanocomposites,” *Nanotechnology*, vol. 17, pp. 145–151, 2006.
- [24] A. O. Sustaita, M. a. Mamo, E. Segura-Cardenas, M. Reyes-Reyes, R. López-Sandoval, N. J. Coville, and I. a. Hümmelgen, “Functionalized Spherical Carbon Nanostructure/Poly(vinylphenol) Composites for Application in Low Power Consumption Write-Once-Read-Many Times Memories,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 13, pp. 5680–5686, 2013.
- [25] C. Tsai, F. Xiong, E. Pop, M. Shim, M. Science, F. Seitz, C. Engineering, and U. States, “Resistive Random Access Memory Enabled by Carbon Nanotube,” vol. 7, pp. 5360–5366, 2013.
- [26] C. Wu, F. Li, T. Guo, and T. W. Kim, “Controlling memory effects of three-layer structured hybrid bistable devices based on graphene sheets sandwiched between two laminated polymer layers,” *Org. Electron.*, vol. 13, pp. 178–183, 2012.
- [27] James E. Mark, *Physical Properties of Polymers Handbook*, 2nd ed. Springer, 2007.
- [28] H. K. Henisch, “Switching in organic polymer films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 24, p. 589, 1974.
- [29] A. Y. Zharebov, a. N. Lachinov, J. Genoe, a. R. Tameev, and a. V. Vannikov, “Bistable electronic switching in poly(arylenephthalides),” *Tech. Phys. Lett.*, vol. 34, pp. 475–478, 2008.
- [30] H. S. Majumdar, A. Bolognesi, and A. J. Pal, “Switching and memory devices based on a polythiophene derivative for data-storage applications,” *Synth. Met.*, vol. 140, pp. 203–206, 2004.
- [31] B. Pradhan, S. K. Batabyal, and A. J. Pal, “Electrical bistability and memory phenomenon in carbon nanotube-conjugated polymer matrixes,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, pp. 8274–7, 2006.
- [32] G. Liu, Q. Ling, E. Yeow, H. Teo, C. Zhu, D. S. Chan, and K. Neoh, “Electrical Conductance Tuning and Bistable Switching in Poly(N-vinylcarbazole)-Carbon Nanotube Composite Films,” *ACSNANO*, vol. 3, pp. 1929–1937, 2009.
- [33] G. Liu, Q.-D. Ling, E.-T. Kang, K.-G. Neoh, D.-J. Liaw, F.-C. Chang, C.-X. Zhu, and

- D. S.-H. Chan, "Bistable electrical switching and write-once read-many-times memory effect in a donor-acceptor containing polyfluorene derivative and its carbon nanotube composites," *J. Appl. Phys.*, vol. 102, p. 024502, 2007.
- [34] J.-H. Du, "The present status and key problems of carbon nanotube based polymer composites," *Polym. Lett.*, vol. 1, pp. 253–273, 2007.
- [35] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, and C. Galiotis, "Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 35, pp. 357–401, 2010.
- [36] Clayton May, *Epoxy Resins: Chemistry and Technology*. 1988.
- [37] M. R. Loos, L. A. F. Coelho, and S. H. Pezzin, "The Effect of Acetone Addition on the Properties of Epoxy," *Polímeros Ciência e Tecnol.*, vol. 18, pp. 76–80, 2008.
- [38] A. L. Saroj, R. K. Singh, and S. Chandra, "Thermal, vibrational, and dielectric studies on PVP/LiBF<sub>4</sub>+ionic liquid [EMIM][BF<sub>4</sub>]-based polymer electrolyte films," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 75, pp. 849–857, 2014.
- [39] S. Touihri, G. Safoula, J. C. B. De, R. Leny, and K. Alimi, "Comparison of the properties of iodine-doped poly ( N-vinylcarbazole ) ( PVK ) thin films obtained by evaporation of pure powder followed by iodine post-deposition doping and iodine pre-doped powder," *Thin Solid Films*, vol. 304, pp. 16–23, 1997.
- [40] J. Kumar, R. K. Singh, V. Kumar, R. C. Rastogi, and R. Singh, "Self-assembly of SWCNT in P3HT matrix," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 16, pp. 446–453, 2007.
- [41] L.-C. Tang, Y.-J. Wan, K. Peng, Y.-B. Pei, L.-B. Wu, L.-M. Chen, L.-J. Shu, J.-X. Jiang, and G.-Q. Lai, "Fracture toughness and electrical conductivity of epoxy composites filled with carbon nanotubes and spherical particles," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 45, pp. 95–101, 2013.
- [42] M. Ravi, S. Bhavani, K. Kiran Kumar, and V. V. R. Narasimaha Rao, "Investigations on electrical properties of PVP:KIO<sub>4</sub> polymer electrolyte films," *Solid State Sci.*, vol. 19, pp. 85–93, 2013.
- [43] G. Safoula, K. Napo, J. C. Bern, S. Touihri, and K. Alimi, "Electrical conductivity of halogen doped poly- ( N -vinylcarbazole ) thin Films," *Eur. Polym. J.*, vol. 37, pp. 843–849, 2001.
- [44] B. Q. Wei, R. Vajtai, and P. M. Ajayan, "Reliability and current carrying capacity of



- carbon nanotubes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, p. 1172, 2001.
- [45] J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, and Y. K. Gun’ko, “Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites,” *Carbon N. Y.*, vol. 44, pp. 1624–1652, 2006.
  - [46] T. J. Mason, “Ultrasound in synthetic organic chemistry,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 26, pp. 443–451, 2000.
  - [47] S. Iijima, “Helical microtubes of graphitic carbon,” *Lett. to Nat.*, vol. 354, pp. 56–58, 1991.
  - [48] M. J. O. Connell, D. Ph, and F. Group, *Carbon Nanotubes Properties and Applications Edited by*. 2006.
  - [49] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V Morozov, and D. Jiang, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,” vol. 306, pp. 666–669, 2004.
  - [50] Y. Z. Jin, C. Gao, W. K. Hsu, Y. Zhu, A. Huczko, M. Bystrzejewski, M. Roe, C. Y. Lee, S. Acquah, H. Kroto, and D. R. M. Walton, “Large-scale synthesis and characterization of carbon spheres prepared by direct pyrolysis of hydrocarbons,” *Carbon N. Y.*, vol. 43, pp. 1944–1953, 2005.
  - [51] A. Catalani and M. G. Bonicelli, “Kinetics of the curing reaction of a diglycidyl ether of bisphenol A with a modified polyamine,” *Thermochim. Acta*, vol. 438, pp. 126–129, 2005.
  - [52] S. V. C. Junior, *Ciência dos polimeros*, 2 edição. São Paulo, 2006.
  - [53] G. D. M. Seguro, *Sistemas de Resina Epóxi*. 2010.
  - [54] C. L. S. Risi, I. Hattenhauer, A. Ramos, L. a. F. Coelho, and S. H. Pezzin, “A contribution from dielectric analysis to the study of the formation of multi-wall carbon nanotubes percolated networks in epoxy resin under an electric field,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 160, pp. 289–295, 2015.
  - [55] I. Hattenhauer, P. P. Tambosi, C. a. Duarte, L. a. F. Coelho, a. Ramos, and S. H. Pezzin, “Impact of Electric Field Application During Curing on Epoxy-Carbon Nanotube Nanocomposite Electrical Conductivity,” *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 25, pp. 627–634, 2014.
  - [56] B. A. Dedavid, C. I. Gomes, and G. Machado, *MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE*

VARREDURA - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores. 2007.

- [57] A. M. Maliska, *Microscopia Eletrônica de Varredura*. 2000.
- [58] W. S. Machado, M. A. Mamo, N. J. Coville, and I. A. Hümmelgen, “The OFF to ON switching time and ON state consolidation in write-once-read-many-times memory devices based on doped and undoped carbon-sphere/polymer composites,” *Thin Solid Films*, vol. 520, pp. 4427–4431, 2012.
- [59] G. B. W. Richter, *Optical Characterization of Epitaxial Semiconductor Layers*. Berlin, 1996.
- [60] C. B. MURPHY, *Fundamentals of Light Microscopy and Eletronic Imaging*. New York, 2001.
- [61] G. Ruiz-Soria, T. Susi, M. Sauer, K. Yanagi, T. Pichler, and P. Ayala, “On the bonding environment of phosphorus in purified doped single-walled carbon nanotubes,” *Carbon N. Y.*, vol. 81, pp. 91–95, 2015.
- [62] C. E. Pizzutto, J. Suave, J. Bertholdi, S. H. Pezzin, L. A. F. Coelho, and S. C. Amico, “Study of epoxy/CNT nanocomposites prepared via dispersion in the hardener,” *Mater. Res.*, vol. 14, pp. 256–263, 2011.
- [63] L. Vaisman, H. D. Wagner, and G. Marom, “The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes”, *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 128–130, pp. 37–46, 2006.
- [64] R. Rastogi, R. Kaushal, S. K. Tripathi, A. L. Sharma, I. Kaur, and L. M. Bharadwaj, “Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants,,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 328, pp. 421–8, 2008.
- [65] A. Laiho, H. S. Majumdar, J. K. Baral, F. Jansson, R. Osterbacka, and O. Ikkala, “Tuning the electrical switching of polymer/fullerene nanocomposite thin film devices by control of morphology,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, p. 203309, 2008.
- [66] S. Dölle, B. D. Lechner, J. H. Park, S. Schymura, J. P. F. Lagerwall, and G. Scalia, “Utilizing the Krafft phenomenon to generate ideal micelle-free surfactant-stabilized nanoparticle suspensions,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 51, no. 13, pp. 3254–3257, 2012.
- [67] L. A. F. Coelho, S. H. Pezzin, M. R. Loos, and S. C. Amico, “General issues in carbon nanocomposites technology.” Nova Science Publisher. pp. 389-416, 2009.

- [68] H. Wang, W. Zhou, D. L. Ho, K. I. Winey, J. E. Fischer, C. J. Glinka, and E. K. Hobbie, "Dispersing Single-Walled Carbon Nanotubes with Surfactants: A Small Angle Neutron Scattering Study," pp. 3–7, 2004.
- [69] R. Rastogi, R. Kaushal, S. K. Tripathi, A. L. Sharma, I. Kaur, and L. M. Bharadwaj, "Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 328, pp. 421–428, 2008.
- [70] A. C. C. Esteves, A. Barros-timmons, and T. Trindade, "Polymer Based Nanocomposites: Synthetic Strategies For Hybrid Materials," *Quim. Nova*, vol. 27, pp. 798–806, 2004.
- [71] C. E. Pizzutto, J. Suave, J. Bertholdi, S. H. Pezzin, L. A. F. Coelho, and S. C. Amico, "Study of epoxy/CNT nanocomposites prepared via dispersion in the hardener," *Mater. Res.*, vol. 14, pp. 256–263, 2011.
- [72] M. S. Rao, A.M.; Jorio, A.; Pimenta, M.A.; Dantas, M.S.S.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, "Polarized Raman Study of Aligned Multiwalled Carbon Nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, pp. 1820–1823, 2000.
- [73] M. A. L. e P. Mark, *Current injection in solids*, 1st ed. New York, 1970.
- [74] J. K. W. Sandler, J. E. Kirk, I. a. Kinloch, M. S. P. Shaffer, and A. H. Windle, "Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites," *Polymer (Guildf)*, vol. 44, pp. 5893–5899, 2003.
- [75] L. H. Esposito, J. a. Ramos, and G. Kortaberria, "Dispersion of carbon nanotubes in nanostructured epoxy systems for coating application," *Prog. Org. Coatings*, vol. 77, pp. 1452–1458, 2014.
- [76] F. Zhuge, B. Hu, C. He, X. Zhou, Z. Liu, and R. W. Li, "Mechanism of nonvolatile resistive switching in graphene oxide thin films," *Carbon N. Y.*, vol. 49, pp. 3796–3802, 2011.
- [77] G. N. Panin, O. O. Kapitanova, S. W. Lee, A. N. Baranov, and T. W. Kang, "Resistive Switching in Al/Graphene Oxide/Al Structure," *J. Appl. Phys.*, vol. 50, p. 070110, 2011.
- [78] L. H. Wang, W. Yang, Q. Q. Sun, P. Zhou, H. L. Lu, S. J. Ding, and D. W. Zhang, "The mechanism of the asymmetric SET and RESET speed of graphene oxide based flexible resistive switching memories," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, p. 63509, 2012.

- [79] H. Y. Jeong, J. Y. Kim, J. W. Kim, J. O. Hwang, J.-E. Kim, J. Y. Lee, T. H. Yoon, B. J. Cho, S. O. Kim, R. S. Ruoff, and S.-Y. Choi, "Graphene Oxide Thin Films for Flexible Nonvolatile Memory Applications," *Nano Lett.*, vol. 10, pp. 4381–4386, 2010.
- [80] S. Porro, E. Accornero, C. F. Pirri, and C. Ricciardi, "Memristive devices based on graphene oxide," *Carbon N. Y.*, vol. 85, pp. 383–396, 2015.
- [81] F. Verbakel, S. C. J. Meskers, R. a J. Janssen, H. L. Gomes, a. J. M. van den Biggelaar, and D. M. de Leeuw, "Switching dynamics in non-volatile polymer memories," *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 9, pp. 829–833, 2008.
- [82] Y. Sun, F. Miao, and R. Li, "Bistable electrical switching and nonvolatile memory effect based on the thin films of polyurethane-carbon nanotubes blends," *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 234, pp. 282–289, 2015.
- [83] K. S. Vasu, S. Sampath, and a. K. Sood, "Nonvolatile unipolar resistive switching in ultrathin films of graphene and carbon nanotubes," *Solid State Commun.*, vol. 151, 16, pp. 1084–1087, 2011.

**ANEXOS**

Na sequência é apresentada a produção bibliográfica referente a essa Tese.

## Impact of Electric Field Application During Curing on Epoxy-Carbon Nanotube Nanocomposite Electrical Conductivity

I. Hattenhauer · P. P. Tambosi · C. A. Duarte ·  
L. A. F. Coelho · A. Ramos · S. H. Pezzin

Received: 29 May 2014 / Accepted: 11 November 2014  
© Springer Science+Business Media New York 2014

**Abstract** In the present work, the conductivity of multi-walled carbon nanotube (MWCNT) and epoxy resin matrix nanocomposites produced under the action of a 100-V/cm external sinusoidal electric field is studied, for five MWCNT concentration values. The results showed that the AC electrical conductivities of the nanocomposite samples exhibited a large increase compared to those of pure epoxy resin samples. The conductivity at 40 Hz increased from  $\sim 10^{-9}$  S/m for the pure resin samples to  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  S/m for materials with 0.30 wt% MWCNT concentration, while a further increase of up to  $\sim 10^{-1}$  S/m was achieved on the samples produced under the effects of a sinusoidal field. This phenomenon was attributed to a spatial alignment of the MWCNT inside the epoxy matrix and/or the bending of close MWCNT due to the electrostatic force, which created efficient electric current conduction paths along the MWCNT. A proposed new method estimated the value of the current percolation threshold, yielding a result of 0.016 wt% for the sample that was not subjected to the electric field, which then decreased by approximately one order of magnitude for the samples subjected to the electric field.

**Keywords** Carbon nanotube · Epoxy matrix · Electrical properties · Nanocomposite

### 1 Introduction

Advances in the production of nanostructured materials with novel properties have motivated the development of multifunctional materials. Due to recent discoveries in nanotechnology, the field of nanocomposites has become a constantly evolving area of research [1]. Most prominently, the use of versatile matrices such as polymeric structures reinforced with nanoparticles has introduced the potential for many commercial applications of these nanostructured materials [2, 3], while the development of such substances has been further advanced by the accidental discovery of carbon nanotubes (CNT) by Iijima [4].

CNT are structures with diameters in the nanometric scale; approximately 1–2 nm for single-wall carbon nanotubes (SWCNT) and 2–50 nm for multi-walled carbon nanotubes (MWCNT). CNT offer singular mechanical, electrical, and thermal properties, and such properties render these substances promising candidates for application as reinforcement phases in structural and functional nanocomposites. In addition, their high aspect ratios and electrical properties (similar to those of semiconductor materials) mean that CNT have promising applications in the research field of conductive nanocomposites for electronics applications [5].

The incorporation of CNT concentrations smaller than 10 wt% into resins raises the conductivity of the resultant nanocomposites by several orders of magnitude. For example, Sandler et al. studied the electrical conductivity of epoxy-CNT nanocomposites and observed that, for 3 wt% CNT concentration, the conductivity was increased by

I. Hattenhauer · C. A. Duarte (✉)  
Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná,  
CP 19044, Curitiba-PR 81531-980, Brazil  
e-mail: celso@fisica.ufpr.br

P. P. Tambosi · L. A. F. Coelho · S. H. Pezzin  
Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais,  
Universidade do Estado de Santa Catarina, R. Paulo Malschitzki  
s/n, Joinville-SC 89219-710, Brazil

A. Ramos  
Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade do Estado  
de Santa Catarina, R. Paulo Malschitzki s/n,  
Joinville-SC 89219-710, Brazil

eight orders of magnitude compared to that of a pure resin (from  $10^{-9}$  to  $10^{-1}$  S/m) [6]. In similar studies, they concluded that this increase is due to the formation of percolation paths, related to both the bulk conductive fraction and the phase interaction. The conductivity of nanocomposites can also be altered by the spatial orientation of the reinforcement phase. This is achieved either by mechanical stretching, or by the application of external electric or magnetic fields [7, 8]. In addition, Gao et al. studied the electrical resistance anisotropy of CNT nanocomposites composed of a polycarbonate and polyethylene blend, finding that the electrical resistance measured in the direction of the alignment was three orders of magnitude smaller than that in the perpendicular direction [9].

Magnetic-field-induced orientation in CNT nanocomposites can be achieved during the curing process, and is due to the high magnetic susceptibility of the CNT. The magnetic dipoles created on the CNT interact with the external magnetic field and favor the orientation of the CNT in the direction of the applied field. In a study by Kim et al., MWCNT was incorporated in an epoxy matrix. The samples were cured at 60 °C and submitted to a uniform magnetic field of 0.3 T for 1 h. The conductivity measurements showed anisotropy of a factor of five orders of magnitude [10]. Similarly, Steinert used fields of 3.0 and 9.4 T on a variety of CNT concentrations in a polymeric matrix (PET). The samples with 3.0 wt% to the strongest field showed an anisotropy increase of one order of magnitude, from  $10^{-5}$  to  $10^{-4}$  S/m [11].

Alignment by the application of an external electric field is achieved through a similar mechanism. The free electrons in the CNT conduction band are susceptible to the action of an external electric field, leading to the occurrence of induced CNT polarization, which then induces orientation. Martin et al. studied the effects of constant and alternating electric fields of 0, 50, 100, and 200 V/cm, applied during the curing process, on nanocomposites containing 0.01 wt% MWCNT. They verified that alternating fields are more efficient as regards the orientation process than constant fields, resulting in conductivities one order of magnitude higher than those of constant fields [12].

Pang et al. studied the resistivity of polystyrene with 1 wt% CNT as a function of heating time at 180 °C and for four different intensities of the applied electric field: 50, 250, 500, and 1,000 V/cm. They determined the time required for a drastic decrease in resistivity to occur, which was named the percolation time, before which the resistivity remained constant and after which the CNT experienced spatial alignment. According to the authors' conclusions, the percolation time decreases with increasing electric field intensity [13]. In addition, Yurdakul et al. studied vinyl-ester-based nanocomposites containing CNT

cured under the application of a sinusoidal electric field of 400 V/cm with a frequency of 1 kHz. They also verified the anisotropy of the conductivity measured in directions both parallel and perpendicular to the direction of the applied electric field. A major increase in conductivity was verified for samples with lower CNT concentrations [14]. Finally, Zhu et al. reported CNT alignment through the application of an electric field during UV irradiation in photopolymerizable epoxy, resulting in an electrical conductivity anisotropy of two orders of magnitude [15].

In this paper, we study a series of epoxy nanocomposite samples reinforced with MWCNT. The degree of homogeneity of the MWCNT in the nanocomposite is discussed and a strategy for homogeneity control is proposed. To this end, three sets of nanocomposite samples are studied, in order to determine the effects of both MWCNT concentration and an external alternating electric field (with two different frequency values) applied during sample curing. Characterization of the samples is conducted using scanning electron microscopy (SEM) and impedance spectroscopy.

## 2 Sample Preparation and Experimental Setup

The present work reports on experimental results obtained with a 93 %-purity (approximately 7 wt% iron oxide) MWCNT Ctube 100, produced by CNT Co., Ltd. (Incheon, Korea) through vapor chemical deposition. The average tube diameter and length were in the range of 10–40 nm and 1–25  $\mu$ m, respectively, with a density of 2.1 g/cm<sup>3</sup> at 25 °C, according to the manufacturer. The epoxy resin was Araldite GY 251, produced by Huntsman, which is based on diglycidyl ether bisphenol-A (DGEBA) and modified by a non-reactive plasticizer, having an average density of 1.12 g/cm<sup>3</sup> at 25 °C. The resin is in liquid form with a viscosity of approximately 1.350–1.850 Pa.s at 25 °C. The curing agent used was Aradur HY 956 (Huntsman), which is an aliphatic polyamide liquid with a density of 1.02 g/cm<sup>3</sup> and a viscosity in the 0.800–1.200 Pa.s range, both at 25 °C (according to the manufacturer).

Three sets of nanocomposites produced with the above constituents were studied. Each set comprised five MWCNT concentrations: 0.00, 0.04, 0.08, 0.20, and 0.30 wt%. The samples of the first set were not subjected to an external electric field during curing (labeled 'ER'), while the samples of the second set were submitted to external electric field during the cure (labeled 'EA'). The applied field was 100 V/cm at a frequency of 1 kHz. A third set of samples (labeled 'EB') had similar characteristics to the EA set, except the field frequency was 60 Hz.

Preparation of the samples consisted of the heating of 35 g of pure resin at 50 °C, after which the MWCNT were

added. The mixture was dispersed over 20 min by simultaneous mechanical stirring (model C-MAG H57, produced by IKA) and ultrasonication (model VCX 750, produced by Sonics Vibration) at a higher power of 750 W with 20-kHz frequency, adjusted to 20 % amplitude. The choice of time and ultrasonication power were based on a preliminary study, where it was confirmed that higher powers lead to degradation of the polymeric matrix, while longer processing times do not alter the nanocomposite characteristics, as verified by inspection of thin films of the output material using optical microscopy.

Next, the mixture was stabilized at 50 °C in a thermal bath, after which the curing agent was added in a proportion of 5/1 (GY 251/HY 956), following the manufacturer's instructions. In sequence, the mixture was manually homogenized with a glass rod over a period of 5 min. The resultant nanocomposite was then compressed between two parallel metal plates, forming a cavity with 1.35-mm thickness (separation between the plates), and  $2.9 \times 3.9$  cm lateral plate size. Then, the nanocomposite between the metallic plates underwent its natural curing process. The curing of all sample sets required 3 h, and was conducted at room temperature 28 °C). Subsequently, the samples were placed in a heater for 24 h, at a temperature of 80 °C. During curing, the electric field (for samples EA and EB) was applied directly on the metallic plates using a voltage source comprising a signal generator coupled to an amplifier, with which the desired voltage and frequency values were adjusted.

Sample impedance and phase angle were recorded using a precision impedance analyzer (model 4294A, Agilent). This electrical characterization was measured as a function of the alternating sine source frequency, ranging from 40 Hz to 40 MHz at an amplitude of 5 mV.

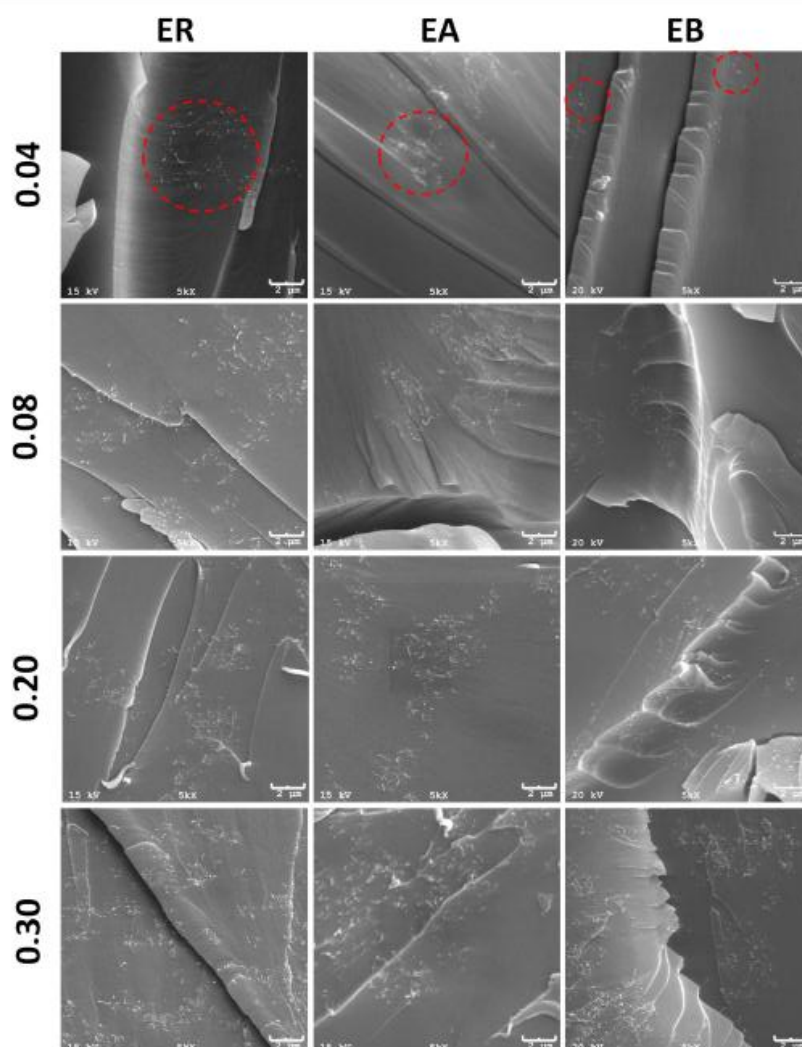
### 3 Results and Discussion

Figure 1 shows the surface fracture morphology of a series of samples with  $5,000 \times$  magnification. It can be seen a low degree of rugosity, which characterizes fragile fractures. An increase in the MWCNT concentration allows reinforcement agglomerates to be distinguished, while the MWCNT agglomerated throughout the matrix has a non-homogeneous dispersion. The pull-out phenomenon is evidenced by the images, where the MWCNT were pulled from the polymeric matrix as a result of weak interaction between the reinforcement and the matrix phases. This weakness prejudices the transfer of the MWCNT properties to the matrix. A comparison of the SEM images in Fig. 1 reveals that the degree of MWCNT dispersion along the matrix is not sensitive to the application of the electric field during curing.

Figure 2 shows the electrical conductivity as a function of frequency for samples subjected to/not subjected to the electric field during curing. At low frequencies (below  $10^4$  Hz), conduction is influenced by the polarization of the interface between the matrix and the reinforcement, and at high frequencies (above  $10^4$  Hz), it is affected by dipole polarization caused by the orientation of the resin molecules [16]. Since samples ER-0.00 and EA-0.00 did not contain MWCNT, interface polarization was not observed. It can be seen that curing under the application of the electric field did not significantly change the electrical conductivity of the pure resin, since both ER-0.00 and EA-0.00 show almost equal conductivity curves. However, the overall behavior in both samples is characteristic of imperfect dielectrics, where the conductivity increases with the frequency due to dipolar polarization (at fixed temperature) only; a process that has been reported for nanocomposites similar to those of the present study [17].

From analysis of Fig. 2, it can be verified that the relative change in conductivity between samples ER-0.08 and EA-0.08 is smaller than that of their neighbors (ER-0.04/EA-0.04 and ER-0.20/EA-0.20). Samples with 0.08 wt% had no intentional compositional difference other than concentration values, and no other distinction was envisaged apart from this. Hence, this relative differentiated behavior for the 0.08 wt% samples is real and not an artifact. As a rough explanation of this result, it is supposed that a sample with 0.08 wt% is in an intermediary transition region between two distinct regimes. To add more detail to this explanation, let us observe the general shapes of the curves. At 0.00 and 0.04 wt% (ER), the curves demonstrate a tilted straight line behavior. On the other hand, the tendency for high concentrations is that the conductivity remains constant for all frequencies in the range (for 0.30 wt% and most especially for EA-0.30). The intermediary concentration region is characterized by a transition region where: a) from ER-0.04 to ER-0.08 the tilted straight line is replaced by a curve starting with an almost zero derivative, which increases gradually with frequency; b) at ER-0.20 the low frequency derivative continues to be almost zero, but it demonstrates an "S" shape behavior in the  $\sim 10$  kHz–1 MHz range, after which the conductivity eventually saturates (above our frequency scale in the figure); c) finally, for EA-0.20, the low frequency branch of the "S" rises and reaches the baseline of the high frequency branch. In other words, the "S" is flattened from below. Note that this flattening process appears also in the transition from ER-0.30 to EA-0.30, although on a smaller scale. We believe that an "S" shape also appears on the EA-0.04 curve, despite not being observed in our range of up to 10 MHz, and that this behavior also characterizes the ER-0.08 and EA-0.08 curves. To the EA samples, it is attributed the same overall behavior as that of the ER



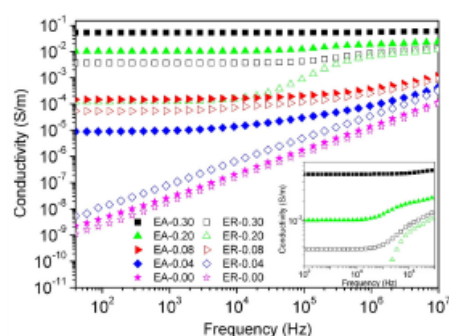


**Fig. 1** Micrographs of top-surface fractures in MWCNT-epoxy nanocomposites, with  $5,000\times$  magnification. Columns (lines) are samples of (with) the same set (concentration, wt%). Dotted circles

mark reinforcement agglomerates, which are more frequently seen at high MWCNT concentrations

samples. In conclusion, the similarity between the EA-0.08 and ER-0.08 curves arises from the fact that this is a transition region between a tilted-straight-line/"S"-shape

regime to an "S"-shape/flattened-curve regime. The analysis of the evolution of the conductivity curves of the ER and EA sets separately (as shown in Fig. 2) reveals that, for

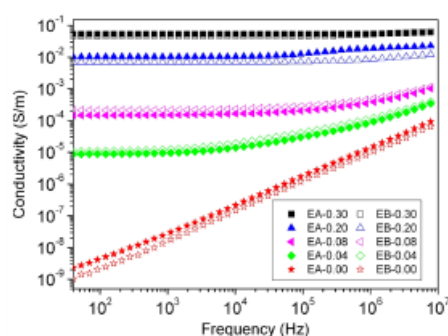


**Fig. 2** Electrical conductivities of ER and EA as functions of frequency and MWCNT concentration

each set, increased concentration leads to a progressive change in each set of curves. In this overall progressive sequence, the EA-0.08 and ER-0.08 conductivities are coincidentally close.

On the other hand, in the case of the ER/EA-0.04 samples, there is a large difference between the conductivity curves, revealing the effect of MWCNT alignment on the AC conductivity. For the ER-0.04 sample, the conductivity increased by half an order of magnitude in comparison with the pure resin, revealing that the simple addition of a tiny (0.04 wt%) fraction of MWCNT to the matrix is sufficient to increase the current flow. Primarily, MWCNT conduction is due to the resonant  $\pi$  electrons of the benzenic rings, which enable electron movement along the MWCNT tubular structure and, as a consequence, the addition of a conductive MWCNT structure increases the number of available current percolation pathways. However, it is only in the EA-0.04 sample that the conductivity shows an extremely large increment of three orders of magnitude in the low frequency region ( $10^2$  Hz), as shown in Fig. 2. This result is interesting when compared to other works such as that of Zhu et al., where CNT alignment was achieved with a field strength of 800 V/cm in a 0.5-wt% nanocomposite, with a conductivity increase of two orders of magnitude (from  $10^{-11}$  to  $10^{-9}$  S/m) in the direction of the field [15]. Similarly, Martin et al. obtained a change from  $10^{-7}$  to  $10^{-5}$  S/m with a 0.01-wt% MWCNT nanocomposite. This increase of two orders of magnitude in the conductivity was achieved by the application of a 100-V/cm field during curing [12].

In general, alignment benefits the conductivity of any of the MWCNT concentrations in Fig. 2. Apparently, there is a tendency towards two regimes of either low (below  $10^4$  Hz) or high (above  $10^4$  Hz) frequencies. Here, the conductivity tends to be almost constant, although the high



**Fig. 3** Conductivities for 1-kHz and 60-Hz field frequency alignments, corresponding to the EA and EB sample sets, respectively, for 100-V/cm field intensity

frequency values are always higher than those of the low frequency region. This hierarchy can be understood if it is considered that the regime below  $10^4$  Hz is limited by interfacial polarization, while there is resin dipole polarization only above this level. In the intermediary frequency range, the conductivity increases monotonically with increasing frequency. The inset of Fig. 2 is a magnification of the top three curves, in order to show this effect, which is not visible in the main image of Fig. 2. This is especially noteworthy in the case of the EA-0.30 sample, whose curve in this scale is apparently a constant. The conductivity below  $10^4$  Hz is mainly due to percolation network currents and does not depend on the frequency. A comparison between the conductivity curves of ER/EA-0.20 and 0.30 wt% in Fig. 2 also reveals the effectiveness of the electric field action during curing, especially for 0.20 wt%. However, as the MWCNT concentration increases, the overall net gain in conductivity does not seem to indefinitely benefit from the action of the electric field. This is a consequence of the fact that, at high concentrations, the MWCNT mobility inside the resin is prejudiced.

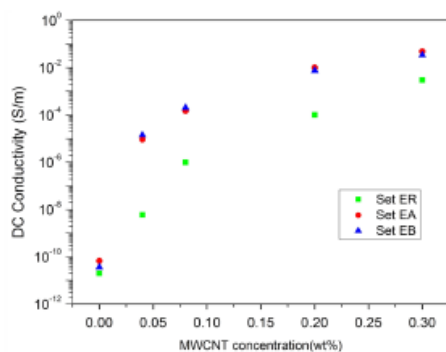
Figure 3 shows the conductivity curves for the samples submitted to the 60-Hz field frequency during curing (EB set), in comparison with the 1-kHz frequency (EA set). A small gain in conductivity in the higher frequency case (above  $10^4$  Hz) can be confirmed. Since high voltage sources at high frequencies are expensive, the option of employing low frequency voltage sources proves to be more appropriate.

The addition of MWCNT increases the number of conducting structures of the material. When these structures' particles are sufficiently close, the possibility exists for electric conduction pathways called percolation networks to form. MWCNT proximity can be achieved either

by an increase in concentration or by the induction of spatial orientation. When the percolation networks are established, a sudden increase in electrical conductivity appears. This occurs at a critical MWCNT concentration, called the percolation threshold, and can be estimated by either a power law in the context of the percolation theory, or by an experimental DC conductivity plot as a function of the MWCNT concentration.

At this point a question emerges. While the electrical measurements reveal a remarkable difference between the samples subjected to the AC field during curing and those that were not subjected to the field, no apparent difference is revealed by the SEM images. Therefore, the MWCNT alignment in the present case is not expressive or it cannot be seen, since the images were generated on the fractures. The possibility that bending of the MWCNT may have occurred (although not visible in SEM images) should be considered, as this could have been caused by the electrostatic attraction of the field-polarized extremities of neighboring MWCNT, owing to the high flexibility of these structures. The resultant bending would lead to a conformation where the extremities of neighboring MWCNT are closer, reducing the percolation pathways along the nanocomposite.

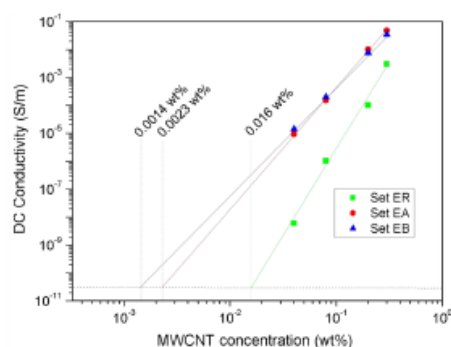
Figure 4 is a logarithmic plot of the DC conductivity,  $\sigma$ , as a function of the MWCNT concentration,  $p$ , obtained from the extrapolated values of Figs. 2 and 4 for the three sets of samples. From the percolation theory, a dependence of the form  $\sigma = \sigma_0(p - p_c)^t$  is expected, where  $t$  is a critical exponent associated with the dimensionality of the system,  $p_c$  is the threshold percolation concentration, and  $\sigma_0$  is a parameter [5]. Some authors report values of  $p_c$  and  $t$  obtained from the fitting of experimental data for which  $t$  is close to the result expected for three-dimensional



**Fig. 4** Logarithm of DC conductivity,  $\sigma$ , as a function of MWCNT concentration for all samples

percolation networks ( $t = 2$ ), where generally  $t = 1.65$  in practice [18, 19]. On the other hand, experimental studies on CNT composites of a variety of polymers report complex-shaped curves which do not fit this theoretical formula (see Ref. [1] and especially Fig. 3 within). On the present case, the best fit for the experimental data requires  $t > 2$ , indicating that the current percolation along the samples does not match theoretical prediction. A possible explanation for such behavior would be the degree of inhomogeneity of the material. In this scenario, the nanocomposite can be roughly divided into localized islands with characteristic values of  $p_c$  and  $\sigma_0$ . The macroscopic conductivity of the nanocomposite would then be the average of the microscopic behavior, deviating from the theoretical formula given above.

Figure 5 is a log-log plot, where it can be clearly seen that the traces of  $\log \sigma$  for each set of samples follow a linear behavior. From this, it could be obtained a phenomenological (empirical) dependence,  $\log \sigma = a \log p + b$ , the fitted coefficients of which are presented in Table 1. This empirical formula is equivalent to  $\sigma \sim p^a$ , and consequently does not enable the determination of a percolation threshold. Owing to this experimental dependence, the estimation of  $p_c$  was made using another method, without applying the percolation theory prevision. First, it was included a horizontal dashed line in Fig. 5, which marks the DC conductivity of the pure resin ( $3 \times 10^{-11}$  S/m). Since the sloped lines correspond to the average extrapolated behavior for the three sets of samples, and owing to the fact that in all cases  $\sigma$  is limited by the pure resin conductivity value, it is expected



**Fig. 5** Logarithm of the DC conductivity,  $\sigma$ , as a function of the logarithm of the concentration. Sloped lines indicate extrapolated values while the horizontal dashed line represents the pure resin conductivity. The sloped lines and horizontal dashed line intercept at the pure resin conductivity value,  $3 \times 10^{-11}$  S/m, giving a rough estimation of the percolation thresholds, 0.016, 0.0023, and 0.0014 wt% for samples ER, EA, and EB, respectively

**Table 1** The fitted coefficients corresponding to the experimental data of the set of samples ER, EA and EB, with the adjusted function  $\log \sigma = a \log p + b$ 

Sample	<i>a</i> (slope)	<i>b</i> (intercept)
ER	6.3 ± 0.4	0.6 ± 0.4
EA	4.3 ± 0.1	1.0 ± 0.1
EB	3.88 ± 0.02	0.57 ± 0.02

that, starting from  $p = 0.0\%$  and increasing the MWCNT concentration a transition region would be crossed until the asymptotic regime of the sloped lines is achieved. This transition region is almost centered on the interception points of the sloped lines and the horizontal dashed line, and we can roughly estimate  $p_c$  from this intercept. For the ER set,  $p_c = 0.016\text{ wt\%}$ , while for sets EA and EB the values are approximately one order of magnitude smaller, at 0.0023 and 0.0014 wt%, respectively. The values reported in the literature are in the 0.0025–2.28 wt% range. This large variation is associated with the MWCNT structure and the dispersion method employed in the fabrication of the nanocomposite [20]. A comparison of the above results reveals that the percolation threshold is lower for the field-aligned samples, EA and EB, in comparison with the ER samples. This reduction in the percolation threshold can be attributed to the formation of more efficient pathways for charge displacement along the EA and EB samples. In the present case, it is also possible to confirm that the percolation thresholds of EA and EB are of the same order of magnitude, which indicates that the effect of the applied electric field does not depend on the frequency (at least in the 60 Hz–1 kHz range). Consequently, advantageous (low cost) low frequency voltage sources can be employed in the alignment process in practice.

#### 4 Conclusions

With the addition of tiny amounts of MWCNT to the resin, the electrical conductivity was increased by more than six orders of magnitude, which suggests promising technological applications. In addition, a modification of the nanocomposite was achieved by the application of an electric field during curing, which resulted in a further increase in the conductivity by one order of magnitude. Through a new alternative method, rough values for the current percolation threshold ( $p_c$ ) were extracted, being in the range of 0.0023–0.016 wt%, which is in accordance with the values found by other authors. It was verified that the samples submitted to the electric field during curing presented the lowest  $p_c$  values, being approximately one order of magnitude smaller than those obtained for the samples not subjected to the field, but no change on the

conductivity was observed for the values of 1 kHz and 60 Hz of the electric field frequency. Hence, the eventual fabrication of MWCNT-epoxy nanocomposites will not require the employment of expensive, high-frequency AC voltage sources. By the SEM technique it was verified a non-homogeneous dispersion with the presence of MWCNT agglomerates, homogeneously distributed in the matrix. However, there is no evident difference between the SEM images of the samples subjected to/not subjected to an electric field during curing.

**Acknowledgments** The authors would like to thank Profs. I. A. Hümmelgen and C. K. Saul for the use of their laboratory facilities, CAPES (Brazilian Funding Agency), and the CME-UFPR (Centro de Microscopia Eletrônica).

#### References

1. J.-H. Du, J. Bai, H.-M. Cheng, The present status and key problems of carbon nanotube based polymer composites. *Express. Polym. Lett.* **1**, 253–273 (2007)
2. S. H. Pezzin, S. C. Amico, L. A. F. Coelho, M. J. Andrade, nanoreinforcements for nanocomposite materials, vol. 1 (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011), pp. 119–131
3. E. Thostenson, C. Li, T. Chou, Nanocomposites in context. *Compos. Sci. Technol.* **65**, 491–516 (2005)
4. S. Iijima, Helical microtubes of graphitic carbon. *Letters. Nat.* **354**, 56–58 (1991)
5. E. Logakis, C. Pandis, P. Pissis, J. Pionteck, P. Pötschke, Highly conducting poly(methyl methacrylate)/carbon nanotubes composites: investigation on their thermal, dynamic-mechanical, electrical and dielectric properties. *Compos. Sci. Technol.* **71**, 854–862 (2011)
6. J. Sandler, M.S.P. Shaffer, T. Prasse et al., Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties. *Polymer* **40**, 5967–5971 (1999)
7. X.-L. Xie, Y.-W. Mai, X.-P. Zhou, Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: a review. *Materials science and engineering: R: reports*, **49** (2005), pp. 89–112
8. Q. Wang, J. Dai, W. Li, Z. Wei, J. Jiang, The effects of CNT alignment on electrical conductivity and mechanical properties of SWNT/epoxy nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* **68**, 1644–1648 (2008)
9. J. Gao, D. Yan, B. Yuan, H. Huang, Z. Li, Large-scale fabrication and electrical properties of an anisotropic conductive polymer composite utilizing preferable location of carbon nanotubes in a polymer blend. *Compos. Sci. Technol.* **70**, 1973–1979 (2010)
10. T. Kim, A. Tannenbaum, R. Tannenbaum, Anisotropic conductivity of magnetic carbon nanotubes embedded in epoxy matrices. *Carbon. N. Y.* **70**, 54–61 (2011)
11. B.W. Steinert, D.R. Dean, Magnetic field alignment and electrical properties of solution cast PET-carbon nanotube composite films. *Polymer* **50**, 898–904 (2009)
12. C. Martin, J. Sandler, A. Windle et al., Electric field-induced aligned multi-wall carbon nanotube networks in epoxy composites. *Polymer* **46**, 877–886 (2005)
13. H. Pang, C. Chen, Y. Zhang, P. Ren, D. Yan, Z.-M. Li, The effect of electric field, annealing temperature and filler loading on the percolation threshold of polystyrene containing carbon nanotubes and graphene nanosheets. *Carbon* **49**, 1980–1988 (2011)

14. H. Yurdakul, A.T. Seyhan, S. Turan, M. Tanoglu, W. Bauhofer, K. Schulte, Electric field effects on CNTs/vinyl ester suspensions and the resulting electrical and thermal composite properties. *Compos. Sci. Technol.* **70**, 2102–2110 (2010)
15. Y.-F. Zhu, C. Ma, W. Zhang et al., Alignment of multiwall carbon nanotubes in bulk epoxy composites via electric field. *J. Appl. Phys.* **105**, 543191–543196 (2009)
16. C. K. Kwan. *Dielectric phenomena in solids* (Elsevier, New York, 2004)
17. A. Batisti, A. Skordos, I.K. Partridge, Percolation threshold of carbon nanotubes filled unsaturated polyesters. *Compos. Sci. Technol.* **70**, 633–637 (2010)
18. C.A. Martina, J.K.W. Sandler, M.S.P. Shaffer, M.-K. Schwarz, W. Bauhofer, K. Schulted, A.H. Windla, Formation of percolating networks in multi-wall carbon-nanotube-epoxy. *composites* **64**, 2309–2316 (2004)
19. R. Zallen, *The physics of amorphous solids* (John Wiley and Sons, New York, 1983)
20. Z. Spitalski, D. Tassis, K. Papagelis, C. Galiotis, Carbon nanotube-polymer composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Prog. Polym. Sci.* **35**, 357–401 (2010)

